

A scanning electron micrograph (SEM) showing numerous small, irregular, and elongated flakes of a material, likely 2D crystals, scattered across a dark, textured substrate. The flakes exhibit various shades of gray and white, indicating different thicknesses or crystal orientations. The overall distribution is dense and non-uniform.

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, MECÁNICAS Y ÓPTICAS DE CRISTALES BIDIMENSIONALES DE ESPESOR ATÓMICO

ANDRÉS CASTELLANOS GÓMEZ

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS,
MECÁNICAS Y ÓPTICAS DE CRISTALES
BIDIMENSIONALES DE ESPESOR
ATÓMICO**

ANDRÉS CASTELLANOS GÓMEZ

Portada: Micrografía óptica, con un aumento 500x, de cristales bidimensionales de espesor atómico de MoS_2 sobre un sustrato de SiO_2/Si . Cristales con distinto espesor presentan colores aparentes diferentes en el microscopio óptico: desde un color azul turquesa hasta un naranja Stabilo® pasando por ciertas tonalidades de rosa palo.

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, MECÁNICAS Y ÓPTICAS DE CRISTALES BIDIMENSIONALES DE ESPESOR ATÓMICO

Memoria presentada por

ANDRÉS CASTELLANOS GÓMEZ

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por el
Departamento de Física de la Materia Condensada de la
Universidad Autónoma de Madrid



**FACULTAD DE
CIENCIAS**
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Dirigida por

**PROF. GABINO RUBIO BOLLINGER
PROF. NICOLÁS AGRAÏT DE LA PUENTE**

Madrid, Febrero de 2011

*“No se si estoy en lo cierto,
lo cierto es que estoy aquí,
otros por menos han muerto...
Maneras de vivir”*

- Leño -

Agradecimientos

Me gustaría hacer constar mi agradecimiento a mis dos directores de tesis Nicolás Agraït y Gabino Rubio por la formación científica que de ellos he recibido. A Nicolás le agradezco muy especialmente la confianza que ha depositado en mí. A Gabino le debo agradecer su apoyo y estímulo constante y todo el tiempo que muy pacientemente me ha dedicado. Asimismo, querría dar las gracias a Sebastián Vieira y al resto de los profesores del Laboratorio de Bajas Temperaturas, Raúl Villar, José Gabriel Rodrigo, Farkhad Aliev, Hermann Suderow y Miguel Á. Ramos por su apoyo.

No quisiera olvidarme de ninguno de los profesores del Departamento de Física de la Materia Condensada ni de Santiago, Jose, Manolo, Juan Manuel, Rosa, Andrés B., Macarena y Elsa que no han dudado en ayudarme cuando lo he necesitado.

Gracias a todas las personas con las que he tenido el placer de colaborar, Roel H.M. Smit (Leiden University), Miriam Moreno-Moreno y Julio Gómez-Herrero (Laboratorio de Nuevas Microscopías, UAM), Giovanni Sáenz-Arce y Carlos Untiedt (Universidad de Alicante), Stefan Bilan, Linda A. Zotti y Juan Carlos Cuevas (Dpto. Física Teórica de la Materia Condensada), Sara Barja, Manuela Garnica, Bogdana Borca, Amadeo López de Parga y Rodolfo Miranda (Laboratorio de Superficies, UAM) y Menno Poot y Herre S.J. van der Zant (Delft Technical University). En particular a Roel y a Juan Carlos les debo algo más que unas líneas aquí, muchas gracias. A Julio le agradezco muy especialmente las estimulantes conversaciones que hemos compartido.

Ik wil graag mijn oprechte dank betuigen aan Prof. Dr. Bart van Wees voor zijn steun en enthousiasme tijdens mijn korte verblijf in zijn groep (I would like to express my sincere gratitude to Prof. Bart van Wees for his support and enthusiasm during my short stay in his group). I can not forget the rest of Physics of Nanodevices Group at Zernike Institute for Advanced Materials, University of

Groningen. I am especially indebted to Magda, Arramel, Nikos, Alina, Thomas, Iván, Joost, Jean Paul, Sergii, Johan, Martijn, Bernard and Anna who made my research experience in Groningen truly enjoyable. Dankuwel!

A mis compañeros en el grupo, el laboratorio y el departamento, Eduardo, Rubén, Óscar, Juanjo, Guillermo, Carlos, Isabel, Vanesa, Bisher, Ahmad, David, Merzak, Teresa, Edmund, Ana, Tomás, Charalambos y Siya, gracias por su apoyo. Eduardo, Óscar, Juanjo, Guille, David, Tomás, gracias por estar ahí, por los buenos momentos y por hacerme sentir que para vosotros soy algo más que un compañero de trabajo.

Debo agradecer toda la comprensión que me han brindado Edurne y Flavio. Flavio, no tengo palabras para agradecerte todo lo que me has aportado.

Se merecen una mención especial mis antiguos compañeros del Real Canoe N.C., en especial Pedro y Fran, y mis entrenadores Taja, Ángel y Josema (C.D.N. Torrejón). Hoy soy la persona que soy gracias a vosotros.

A Leyre le agradezco su infinita paciencia, consideración y apoyo. Gracias por todo lo que hemos vivido juntos. Leyre, haberte conocido hace mi vida más completa.

Por último, quisiera dar las gracias a mi familia, a mis hermanos Carmen, África y Santi y a mis padres Isabel y Andrés, por no tirar la toalla conmigo. Gracias por cuidar siempre de mí.

ÍNDICE GENERAL

ABSTRACT.....	1
RESUMEN	3

PARTE I:

DESARROLLO DE UN MICROSCOPIO COMBINADO STM/AFM

1	IMPLEMENTACIÓN DE UN MICROSCOPIO COMBINADO STM/AFM	9
1	INTRODUCCIÓN.....	10
2	PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL MICROSCOPIO TÚNEL DE BARRIDO.....	12
3	PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS	15
4	SENSORES DE FUERZA BASADOS EN DIAPASONES DE CUARZO PIEZOELÉCTRICO	18
4.1	Obtención de diapasones de cuarzo a partir de resonadores de cuarzo comerciales	18
4.2	Modificación de diapasones de cuarzo para la fabricación de sensores de fuerzas.....	20
5	IMPLEMENTACIÓN DE UN MICROSCOPIO COMBINADO STM/AFM	22
5.1	Sistema de posicionamiento fino	22
5.2	Sistema de posicionamiento grueso	24
6	CONCLUSIONES	28
2	ANÁLISIS DE LA DINÁMICA DE SENSORES DE FUERZA BASADOS EN DIAPASONES DE CUARZO	33
1	INTRODUCCIÓN.....	34
2	MEDIDA DE LA AMPLITUD DE OSCILACIÓN	35
2.1	Linealidad amplitud/voltaje del diapasón	35
2.2	Medida de la amplitud de oscilación mediante microscopía óptica.....	36
2.3	Detección en fase de la oscilación: iluminación estroboscópica.....	38
3	MODELO DE OSCILADORES ACOPLADOS	40
3.1	Automodos del diapasón.....	41
3.2	Efecto de un pequeño desequilibrio de masa y gradiente de fuerza en la dinámica del diapasón.....	43
3.3	Validez del modelo de osciladores acoplados.....	44
4	DETERMINACIÓN DE LA MASA DE LA PUNTA.....	46
5	DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE ELÁSTICA EFECTIVA	47
5.1	Calibración mediante el modelo mecánico	47

5.2 Calibración mediante masas de prueba	50
5.3 Calibración a partir de las fluctuaciones térmicas	52
5.4 Comparativa de los tres métodos.....	54
6 LINEALIDAD DE LA RELACIÓN ENTRE EL GRADIENTE DE FUERZA Y EL CAMBIO EN LA FRECUENCIA DE RESONANCIA	55
7 EXCITACIÓN Y DISIPACIÓN: MODELO MECÁNICO CON AMORTIGUAMIENTO.....	57
7.1 Modelo de osciladores acoplados con amortiguamiento	57
7.1.1 Validez del modelo con amortiguadores	58
7.2 Artificios producidos por la interacción punta-muestra	60
8 CONCLUSIONES	62

3 ELECTRODOS DE CARBONO COMO PUNTAS PARA MICROSCOPIA STM/AFM Y ELECTRÓNICA MOLECULAR.....67

1 INTRODUCCIÓN	68
2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA FIBRA DE CARBONO	70
2.1 Propiedades eléctricas	70
2.2 Propiedades mecánicas.....	71
3 AFILADO ELECTROQUÍMICO DE LAS PUNTAS	73
4 APLICACIÓN EN MICROSCOPIOS STM/AFM.....	75
4.1 Espectroscopía túnel y de fuerzas.....	75
4.1.1 Corriente túnel y gradiente de fuerzas en función de la distancia punta-muestra	77
4.1.2 Corriente túnel y gradiente de fuerzas en función del voltaje punta-muestra	78
4.2 Barridos en modos STM, AFM y STM/AFM	79
4.2.1 Modo STM.....	79
4.2.2 Modo AFM.....	81
4.2.3 Modo combinado STM/AFM.....	82
4.3 Uso de puntas no-afiladas.....	83
4.4 Resistencia frente a choques accidentales punta-muestra.....	84
5 PUNTAS DE CARBONO COMO ELECTRODOS EN ELECTRÓNICA MOLECULAR	85
5.1 Métodos experimentales.....	86
5.2 Imágenes de monocapas de moléculas autoensambladas	88
5.3 Medida de la conductancia de una molécula individual con una punta de carbono.....	88
5.4 Estudio mediante cálculos ab initio de uniones moleculares con puntas de carbono.....	91
6 CONCLUSIONES	94

PARTE II:

CRISTALES BIDIMENSIONALES DE ESPESOR ATÓMICO

4 FABRICACIÓN DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO 105

1 INTRODUCCIÓN	106
2 EXFOLIACIÓN MICROMECAÁNICA.....	107
3 OTRAS TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE CRISTALES 2D.....	108

4 EXFOLIACIÓN MICROMECAÁNICA MEDIANTE SELLOS DE SILICONA VISCOELÁSTICA ..	109
4.1 Fabricación de los sellos viscoelásticos	111
5 LOCALIZACIÓN ÓPTICA DE LOS CRISTALES 2D	112
6 LOCALIZACIÓN DE LOS CRISTALES 2D MEDIANTE AFM	113
7 LÁMINAS 2D FABRICADAS POR EXFOLIACIÓN MECÁNICA	115
7.1 Grafeno	116
7.2 Cintas de grafeno de anchura nanométrica	116
7.3 Dicalcogenuros: MoS ₂ y NbSe ₂	120
7.4 Mica moscovita	123
8 FABRICACIÓN DE CONTACTOS ELÉCTRICOS EN CRISTALES BIDIMENSIONALES	126
8.1 Técnicas ‘sin-litografía’ para fabricar contactos eléctricos	126
8.1.1 Evaporación con una máscara de sombra	127
8.1.2 Microsoldadura con indio	127
8.1.3 Evaporación con una máscara patrón	128
8.1.4 Fabricación de contactos eléctricos para el estudio STM/AFM del grafeno	128
9 CONCLUSIONES	130

5 PROPIEDADES ÓPTICAS DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO..... 137

1 INTRODUCCIÓN	138
2 MICROSCOPIA ÓPTICA CUANTITATIVA	139
2.1 Montaje experimental	139
2.1.1 Adquisición de las micrografías	140
2.1.2 Calibración de la resolución lateral	141
2.2 Medida del contraste óptico	141
2.3 Origen del contraste óptico	142
2.3.1 Formalismo de la matriz de transferencia	144
3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE CRISTALES BIDIMENSIONALES	146
3.1 Grafeno	147
3.2 Dicalcogenuros	150
3.3 Mica moscovita	153
4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	156

6 PROPIEDADES MECÁNICAS DE MEMBRANAS SUSPENDIDAS DE MOS₂. 157

1 INTRODUCCIÓN	158
2 FABRICACIÓN DE NANOMEMBRANAS DE MoS ₂	159
3 DEFORMACIÓN ELÁSTICA DE NANOMEMBRANAS DE MoS ₂	162
3.1 Comportamiento elástico de las nanomembranas según la mecánica del continuo	163
3.2 Indentación en membranas suspendidas de MoS ₂	165
3.2.1 Deformación elástica de membranas finas	166
3.2.2 Deformación elástica de membranas gruesas	168
4 ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CRISTALES BIDIMENSIONALES DE MoS ₂	169
5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	173

7	DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO SOBRE SiO_2	177
1	INTRODUCCIÓN A LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO	179
1.1	Relación de dispersión de la energía en grafeno	179
1.2	Densidad de estados electrónicos en grafeno	180
1.3	Efecto campo ambipolar y dopaje	181
2	ESTADO DEL ARTE EN EXPERIMENTOS DE SONDA PRÓXIMA EN GRAFENO EXFOLIADO	181
2.1	Exploración del grafeno sobre SiO_2 mediante microscopía de fuerza electrostática	182
2.2	El STM para el estudio de grafeno sobre SiO_2	184
3	ESTUDIO STM/AFM DE LAS VARIACIONES LOCALES DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE GRAFENO EXFOLIADO	187
3.1	Procedimientos experimentales	188
3.2	Posicionamiento de la punta del microscopio STM/AFM sobre el cristal de grafeno	189
3.3	Exploración de la topografía de cristales de grafeno en modo AFM	191
3.4	Caracterización por EFM del efecto de las impurezas cargadas bajo el grafeno en el potencial superficial	193
3.5	Distribución a escala nanométrica de las propiedades electrónicas del grafeno	195
3.5.1	Topografía STM del grafeno	197
3.5.2	Artificios electrónicos en la topografía STM del grafeno	197
3.5.3	Altura de la barrera túnel como sonda local aplicada al estudio de las inhomogeneidades electrónicas del grafeno	201
4	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	205
	CONCLUSIONS	211
	CONCLUSIONES	215

APÉNDICES:

A	DIAPASONES DE CUARZO COMO TRANSDUCTORES PIEZOELÉCTRICOS DE REFERENCIA	219
1	ACTUADORES BASADOS EN DIAPASONES DE CUARZO	220
1.1	Ventajas de los diapasones de cuarzo frente a los actuadores piezoeléctricos cerámicos	220
1.2	Calibración del desplazamiento de diapasones de cuarzo	223
2	CALIBRACIÓN DE UN PIEZOTUBO CON UN DIAPASÓN DE CUARZO CALIBRADO	225
2.1	Calibración del desplazamiento en el eje z de un piezotubo de barrido	226

2.2 Calibración del desplazamiento en el eje x o y de un piezotubo de barrido ...	227
3 DISCUSIÓN Y PERSPECTIVAS	228

***B* ESTUDIO DEL POTENCIAL SUPERFICIAL DEL GRAFENO SOBRE SiO_2 MEDIANTE KPFM**

233

1 FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA DE FUERZA ELECTROSTÁTICA	234
2 MICROSCOPIA DE FUERZAS CON SONDA KELVIN	235
2.1 Montaje experimental: modo AM-KPFM	236
2.2 Aplicación al estudio del grafeno	237
2.2.1 Imágenes de diferencia de potencial de contacto	237
2.2.2 Dependencia del potencial de contacto con el número de capas de grafeno	239
3 PERSPECTIVAS.....	240

PUBLICATION LIST	243
-------------------------------	------------

— ÍNDICE GENERAL —

ÍNDICE DE FIGURAS/PANELES/TABLAS

PARTE I:

DESARROLLO DE UN MICROSCOPIO COMBINADO STM/AFM

1 IMPLEMENTACIÓN DE UN MICROSCOPIO COMBINADO STM/AFM

- Figura 1.1:** (a) Diagrama de energías de la transmisión a través de una barrera de potencial en una dimensión. (b) Punta de un STM siguiendo líneas de 13
- Figura 1.2:** (a) Esquema simplificado del principio de funcionamiento del AFM en modo de contacto. (b) Esquema simplificado del principio de funcionamiento..... 17
- Figura 1.3:** (a) y (b) Muestran las fotografías de un sensor con geometría de diapasón y un sensor *qPlus* respectivamente a los que se ha dotado de una punta 20
- Figura 1.4:** Espectros de resonancia de un diapasón de cuarzo (círculos) o un sensor *qPlus* (cuadros) medidos a una temperatura de 7 mK. La frecuencia 21
- Figura 1.5:** (a) Esquema tridimensional de un transductor piezoeléctrico tubular (piezotubo). (b) y (c) muestran las vistas en los planos XY y XZ..... 24
- Figura 1.6:** Esquema extraído de la Tesis doctoral de Juan José Riquelme Ballesta [Riquelme'08], del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM, que ilustra. 25
- Figura 1.7:** (a) Fotografía del microscopio STM/AFM implementado durante esta tesis. En ella se marcan las principales partes del microscopio. (b) Fotografía en..... 27

2 ANÁLISIS DE LA DINÁMICA DE SENSORES DE FUERZA BASADOS EN DIAPASONES DE CUARZO

- Figura 2.1:** Relación entre la amplitud de la corriente piezoeléctrica del diapasón y la amplitud del voltaje de excitación aplicado entre sus electrodos. La relación 36
- Figura 2.2:** (a) Montaje experimental para la medida de la amplitud de oscilación. (b) Fotografía del montaje experimental: (1) Láminas de alúmina, (2) agitador..... 37
- Figura 2.3:** (a) Micrografía óptica de un diapasón de cuarzo TF-A. El recuadro blanco en el extremo de uno de sus brazos marca la zona en la que se han 39
- Figura 2.4:** (a) Ilustración de los modos en-fase y anti-fase de un diapasón. (b) Diagrama del modelo de osciladores acoplados para el caso particular de 40

Figura 2.5: Espectro de resonancia de un diapasón TF-A (<i>Epson Toyocom C-2</i> Series 20 KHz) obtenido al medir la amplitud de la corriente piezoeléctrica	42
Figura 2.6: (a) Cambio de la frecuencia de resonancia de un diapasón TF-A en función de la masa añadida en el extremo de uno de sus brazos. (b) Cociente.....	45
Figura 2.7: (a) Incremento de masa Δm frente al inverso del cuadrado de la frecuencia $(\omega_2)^{-2}$ medido para un diapasón TF-A. Un ajuste lineal (línea sólida)	51
Figura 2.8: Densidad espectral de potencia de un diapasón TF-A medida a temperatura ambiente en vacío. El factor de calidad Q es de 55500. La densidad	53
Figura 2.9: Cambio en la frecuencia de resonancia vs. gradiente de fuerza aplicado a la punta de un diapasón, calculado mediante el modelo de osciladores acoplados.	57
Figura 2.10: (a) Espectros de resonancia de un diapasón TF-A al que se le ha ido añadiendo masa en un brazo. (b y c) Comparación entre la medida (símbolos) y	59
Figura 2.11: Amplitud de oscilación de los brazos del diapasón (a) y factor de calidad Q (b) en función del gradiente de fuerza aplicado a la punta del diapasón.	61
Tabla 2.1: Autofrecuencias y dimensiones geométricas medidas para un diapasón TF-A y un diapasón TF-B. La constante elástica de un brazo k se ha calculado a	48
Tabla 2.2: Comparativa de las constantes elásticas efectivas determinadas por los métodos descritos en las secciones anteriores para diapasones TF-A y TF-B.	54

3 ELECTRODOS DE CARBONO COMO PUNTAS PARA MICROSCOPIA STM/AFM Y ELECTRÓNICA MOLECULAR

Figura 3.1: Medida de la resistencia eléctrica en función de la longitud de la fibra de carbono. Del ajuste lineal a esta medida se puede obtener la resistividad eléctrica	70
Figura 3.2: (a) Medida de la masa en función de la longitud del filamento de 12000 fibras de carbono. La densidad de las fibras de carbono se puede obtener de la	72
Figura 3.3: Relación f vs. L^{-2} medida para flejes empotrados hechos con fibras de carbono de distinta longitud. Se han representado con el mismo color y símbolo los.....	73
Figura 3.4: (a) Diagrama del montaje experimental empleado para afilar las puntas de fibra de carbono electroquímicamente. La celda electroquímica está formada por	74
Figura 3.5: Medida simultánea del cambio en la frecuencia de resonancia del diapasón (panel superior, eje izqdo.) y el promedio temporal de la corriente túnel.....	76
Figura 3.6: (a) Curva de corriente túnel vs. voltaje obtenida del promedio de 32 curvas individuales medidas sobre una superficie de Au (111). También se muestra	79
Figura 3.7: Imágenes de corriente túnel en el modo STM de altura constante de una superficie de HOPG recién exfoliada. (a) Red triangular. (b) Red hexagonal. Sus	80

Figura 3.8: (a) Imagen de topografía en el modo FM-AFM de una superficie de oro rugosa. Parámetros: $k_{\text{brazo}} \sim 12000 \text{ N/m}$; $f_0 = 32300 \text{ Hz}$; $\Delta f = 2 \text{ Hz}$; $Q = 8980$.	81
Figura 3.9: (a) Imagen de topografía de una película de oro evaporado adquirida en modo STM dinámico (b) Gradiente de fuerzas punta-muestra medido.	83
Figura 3.10: (a) Imagen de topografía de una superficie de HOPG con escalones monoatómicos adquirida en modo FM-AFM con una punta de fibra de carbono.	84
Figura 3.11: Topografía AFM de estructuras de oro/titanio litografiadas en una superficie de SiO_2 . Arriba (abajo) se muestran las imágenes de topografía antes.	85
Figura 3.12: (a) Imagen de topografía, adquirida en el modo de corriente constante de un STM, de terrazas atómicamente planas de Au (111) cubiertas por una.	87
Figura 3.13: (a) Curvas de conductancia (desplazadas horizontalmente 0.5 nm por claridad) con platós de conductancia. Por debajo de una conductancia de	90
Figura 3.14: (a) La estructura de la izquierda muestra la geometría inicial considerada en las simulaciones DFT. La punta se ha simulado con tres anillos.	93

PARTE II:

CRISTALES BIDIMENSIONALES DE ESPESOR ATÓMICO

4 FABRICACIÓN DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO

Figura 4.1: Micrografía óptica de una muestra de pocas capas de grafeno fabricada mediante exfoliación micromecánica con cinta adhesiva. Los restos de adhesivo en	108
Figura 4.2: (a) Diagrama esquemático del proceso de exfoliación micromecánica empleando sellos de PDMS en lugar de cinta adhesiva. (b) Fotografía de dos	111
Figura 4.3: Dibujo del montaje empleado para moldear los sellos de PDMS.	111
Figura 4.4: (a) Micrografía óptica de cristales de pocas capas de grafeno depositados sobre SiO_2 mediante exfoliación micromecánica con sellos de PDMS	115
Figura 4.5: (a y b) Micrografía óptica de cristales de pocas capas de grafeno sobre SiO_2 que presentan una estructura de tejido deshilachado con cintas de grafeno	117
Figura 4.6: (a) y (b) muestran la resistencia a bajo voltaje y la anchura, respectivamente, de 3 nanocintas (A cuadrados verdes, B círculos azules y C	119
Figura 4.7: Micrografía óptica de un cristal de MoS_2 (a) y NbSe_2 (b) depositado sobre un sustrato de SiO_2 de 290 nm. Ambos cristales tienen zonas con distinto	121
Figura 4.8: Micrografías ópticas de cristales de espesor atómico de NbSe_2 (a) y MoS_2 (b) depositados en una superficie de 90 nm de SiO_2/Si . (c) y (d) muestran la	122

Figura 4.9: Diagrama de la estructura atómica de una celda unidad de mica moscovita.....	124
Figura 4.10: (a) Micrografía óptica de varios cristales de mica, de distinto espesor, depositados sobre un sustrato de 300 nm de SiO ₂ /Si. El color que presentan los	125
Figura 4.11: Esquema del proceso de evaporación con máscara de sombra. (a) Se identifica el cristal 2D en el que se desea depositar electrodos. (b) Se coloca la.....	127
Figura 4.12: (a) Cristal de pocas capas de grafeno depositado en un sustrato de Si con 285 nm de SiO ₂ . Dos fibras de carbono cruzadas cubren parte del cristal	129

5 PROPIEDADES ÓPTICAS DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO

Figura 5.1: (Izquierda) Dibujo esquemático de un cristal 2D depositado sobre un sustrato de SiO ₂ /Si. El contraste óptico del cristal se define por medio de las.....	142
Figura 5.2: Dibujo esquemático del trazado de rayos de los haces transmitidos y reflejados en las distintas interfases de una estructura multicapa aire/SiO ₂ /Si. En el.....	143
Figura 5.3: Diagrama de los haces entrantes y reflejados en las dos interfases de una capa cualquiera <i>m</i>	144
Figura 5.4: Mapas de contraste adquiridos, en el mismo cristal de pocas capas de grafeno mostrado en la Figura 4.2b del capítulo anterior (sustrato de 300 nm de	147
Figura 5.5: Contraste óptico medido para distintas longitudes de onda de iluminación en cristales de 1, 2 y 3 capas de grafeno de espesor (determinado por	148
Figura 5.6: (a) Mapa de color del contraste óptico de una monocapa de grafeno en función de la longitud de onda y del espesor de SiO ₂ calculado según las	149
Figura 5.7: Mapas de contraste adquiridos, en el mismo cristal de pocas capas de MoS ₂ mostrado en la Figura 4.5b (sustrato de 90 nm de SiO ₂), a distintas.....	150
Figura 5.8: Contraste óptico en función del espesor de la capa de MoS ₂ (a) o de NbSe ₂ (b) adquiridos a distintas longitudes de onda de iluminación. Nótese que las.....	151
Figura 5.9: Índice de refracción (círculos azules huecos, eje izquierdo) y coeficiente de extinción (círculos rojos rellenos, eje derecho) determinados por.....	152
Figura 5.10: Mapa de color del contraste óptico de una monocapa de MoS ₂ (a) y NbSe ₂ (c) en función de la longitud de onda y del espesor de SiO ₂ según las	153
Figura 5.11: Mapas de contraste adquiridos, en el mismo cristal de mica moscovita mostrado en la Figura 4.7 del capítulo anterior, a distintas longitudes de onda de.....	154
Figura 5.12: Contraste óptico medido para distintas longitudes de onda de iluminación en cristales de mica moscovita de 2, 3, 4, 8 y 10 capas de espesor.....	155
Figura 5.13: (a) Mapa de color del contraste óptico de una celda unidad de mica moscovita en función de la longitud de onda y del espesor de SiO ₂ según las	156

6

PROPIEDADES MECÁNICAS DE MEMBRANAS SUSPENDIDAS DE MoS_2

- Figura 6.1:** Micrografía óptica de un cristal de MoS_2 de 45 nm de espesor depositado sobre una matriz de pozos en un sustrato de 285 nm SiO_2/Si . En la 160
- Figura 6.2:** (a) Micrografía óptica de un cristal de MoS_2 de 4.8 nm de espesor (8 capas) en un sustrato de 285 nm SiO_2/Si con una matriz de pozos. A pesar de que..... 161
- Figura 6.3:** (a) Dibujo esquemático de una medida de nanoindentación en una membrana de MoS_2 . En este esquema se muestra cómo al producir un..... 166
- Figura 6.4:** Curvas de fuerza en función del desplazamiento del piezotubo del AFM adquiridas durante un ciclo de carga aplicado en el centro de una membrana 167
- Figura 6.5:** Histogramas contruidos con los valores del módulo de Young (a) y de la pre-tensión (b) obtenidos para 13 membranas de MoS_2 de entre 5 y 10 capas de..... 168
- Figura 6.6:** Curvas $F(z)$ medidas en el sustrato de SiO_2 (curva negra) y en el centro de una membrana de espesor $d = 13.2$ nm y radio $R = 550$ nm (curva azul)..... 169
- Figura 6.7:** Histograma contruido con los valores del módulo de Young obtenidos para 13 membranas de MoS_2 de menos de 10 capas de espesor (barras azul claro) y.... 170
- Figura 6.8:** Valores de la constante elástica efectiva vs. d^3R^{-2} medidos para varias membranas de MoS_2 de distintos espesores. Los datos experimentales con el 172

7

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO SOBRE SiO_2

- Figura 7.1:** Relación de dispersión de la energía del grafeno calculada con un modelo de *tight-binding* ($\gamma_1 = 2.7$ eV y $\gamma_1 = 0.2 \gamma_0$). A la derecha se muestra..... 180
- Figura 7.2:** Micrografía óptica de una punta STM situada sobre un cristal de grafeno (que no es visible en la imagen) rodeado por un electrodo de oro depositado.. 185
- Figura 7.3:** Micrografía óptica de la punta de fibra de carbono del microscopio STM/AFM situada sobre un cristal de pocas capas de grafeno contactado..... 189
- Figura 7.4:** (a) Topografía en modo FM-AFM de un cristal, que contiene un número variable de capas de grafeno, depositado sobre una superficie de 285 nm de... 192
- Figura 7.5:** Gradiente de fuerza electrostática en función del voltaje punta-muestra aplicado medido en dos regiones con distinto número de capas de grafeno. Para una... 193
- Figura 7.6:** Variación del V_{CPD} respecto del valor medido para grafito en volumen en función del número de capas de grafeno. Esta dependencia con el espesor del 194
- Figura 7.7:** Topografía adquirida en modo STM de corriente constante (590 nm \times 750 nm) de un cristal de pocas capas de grafeno exfoliado y depositado sobre un..... 198
- Figura 7.8:** (a) Topografía adquirida en modo STM de corriente constante (270 nm \times 270 nm) de la zona marcada por el recuadro a trazos en la Figura 7.7. Los. 199

Figura 7.9: (a) Topografía adquirida en modo STM de corriente constante (190 nm × 190 nm) de la zona marcada por el recuadro en la Figura 7.7. Los parámetros del.....	200
Figura 7.10: (a) Variación espacial de la constante de decaimiento túnel β medida en grafeno simultáneamente con la topografía STM y el gradiente de fuerza	204

Panel 7.1: Diagrama esquemático del montaje experimental empleado en las medidas AFM de la topografía de los cristales de grafeno. El sensor de fuerzas	190
Panel 7.2: Diagrama esquemático del montaje experimental empleado en las medidas combinadas STM/AFM. Un convertidor corriente-voltaje (ganancia)	196

APÉNDICES:

A

DIAPASONES DE CUARZO COMO TRANSDUCTORES PIEZOELÉCTRICOS DE REFERENCIA

Figura A.1: (a) Deflexión del fleje del AFM en función del desplazamiento en el eje z del brazo del diapasón de cuarzo. Las flechas indican la dirección del	222
Figura A.2: (a) Esquema de un diapasón de cuarzo oscilando bajo iluminación estroboscópica. La imagen es la superposición de dos instantes de la oscilación.....	224
Figura A.3: (a) Diagrama esquemático del montaje experimental usado para calibrar el desplazamiento en el eje Z del piezotubo de barrido de un AFM. (b)	226
Figura A.4: (a) Micrografía óptica del fleje del AFM situado sobre el final de un brazo del diapasón de cuarzo. (Inserto) Esquema en el que se muestra la colocación.....	227

B

ESTUDIO DEL POTENCIAL SUPERFICIAL DEL GRAFENO SOBRE SiO_2 MEDIANTE KPFM

Figura B.1: Diagrama de las bandas de conducción de una punta y una muestra de distintos materiales antes (arriba) y después (abajo) de conectarlas eléctricamente.....	235
Figura B.2: Diagrama esquemático del funcionamiento de la microscopía de fuerza con sonda Kelvin con modulación de amplitud (AM-KPFM). La fuerza depende.....	237
Figura B.3: (a) Topografía en modo AM-AFM de un cristal de grafeno depositado sobre un sustrato de 290 nm SiO_2/Si mediante el procedimiento descrito en la	238
Figura B.4: Dependencia del potencial de contacto con el espesor del cristal de grafeno obtenida de los datos de la Figura B.3	239

Abstract

The experimental realization of graphene, just a single atomic layer of graphite obtained by mechanical exfoliation on SiO_2 surfaces [Novoselov'04, Novoselov'05], has triggered a revolution in the design of electronic devices [Lin'08, Xia'09] and chemical sensors [Chen'09a, Chen'09b, Zhang'10] because of the unique electronic properties of graphene [Castro Neto'09] and its high sensitivity to the electrochemical environment. It also worth mentioning that these pioneering works have paved the way to study a very interesting family of two-dimensional crystals almost unexplored so far.

These crystalline atomically thin sheets are very attractive from the fundamental point of view because the properties of materials just one layer thick may differ from their bulk counterparts. For instance, while graphite is a semimetal, graphene is an exotic zero gap semiconductor with a linear energy-momentum dispersion relation and the charge carriers behave as massless Dirac fermions. This fact made it possible to experimentally observe very unusual effects such as the anomalous quantum Hall effect [Du'09], the Klein tunnelling [Young'09], ballistic electron transport [Du'08], and bipolar supercurrent [Heersche'07]. Another remarkable example is the semiconducting transition metal chalcogenide MoS_2 whose band structure drastically changes with the number of layers [Mak'10, Ramakrishna Matte'10, Splendiani'10].

Moreover, these two-dimensional materials are promising candidates for future microelectronic and sensing applications such as: flexible microelectronic components, transparent electrodes or ultrasensitive chemical sensors. Indeed these materials have already demonstrated their potential in some experimental devices like flexible field effect transistors [Ayari'07], ultrafast electronic devices [Lin'08, Xia'09] or mercury sensors [Zhang'10].

Despite the interest aroused by these atomically thin crystals, just few groups have been able to study their local electronic properties by scanning probe micro-

scopies. The reason is that these experiments require the development of non-standard procedures and protocols for producing, identifying and contacting electrically these crystals and specific scanning probe microscopy instrumentation.

The work carried out during this thesis has initiated a research line in the Low Temperature Laboratory of the Universidad Autónoma de Madrid, devoted to the study of electronic and mechanical properties of crystalline atomically thin two-dimensional sheets, such as graphene, MoS_2 , NbSe_2 and mica by scanning probe microscopy.

We present the procedures developed to produce and identify two-dimensional crystals of very diverse materials such as graphene, MoS_2 , NbSe_2 and mica (Chapter 4). Further, we have studied the mechanical and optical properties of these novel materials. For instance, we have measured the elastic properties of suspended nanomembranes of MoS_2 (Chapter 6) and the refractive index of graphene, MoS_2 , NbSe_2 and mica crystals as thin as just one layer thick (Chapter 5).

In order to explore the local electronic properties of atomically thin crystals, we have implemented a combined scanning tunnelling microscope / atomic force microscope (Chapters 1 – 3), optimized to study small conductive nanopatches deposited on insulating surfaces. We have employed this new tool to probe the spatial variations of the electronic properties of graphene on SiO_2 (Chapter 7). We have found that the presence of charged impurities in the substrate induces localized inhomogeneities in the electronic properties of graphene.

Resumen

La realización experimental de grafeno, una capa de grafito de un solo átomo de espesor obtenida por exfoliación mecánica sobre SiO_2 [Novoselov'04, Novoselov'05], ha provocado una revolución en el diseño de dispositivos electrónicos [Lin'08, Xia'09] y sensores químicos [Chen'09a, Chen'09b, Zhang'10] debido a las singulares propiedades electrónicas del grafeno [Castro Neto'09] y su alta sensibilidad al entorno electroquímico. También vale la pena mencionar que estos trabajos pioneros han allanado el camino para estudiar una familia muy interesante de cristales bidimensionales, casi inexplorada hasta el momento.

Estas láminas cristalinas de espesor atómico son muy atractivas desde el punto de vista fundamental porque las propiedades de un material cuando tiene una única capa de espesor pueden diferir de las del material en volumen. Por ejemplo, mientras que el grafito es un semimetal, el grafeno es un exótico semiconductor de *gap* cero con una relación de dispersión energía-momento lineal y que sus portadores de carga se comportan como fermiones de Dirac sin masa. Este hecho ha permitido observar experimentalmente fenómenos inusuales tales como el efecto Hall cuántico anómalo [Du'09], el efecto túnel Klein [Young'09], el transporte balístico de electrones [Du'08] y la supercorriente bipolar [Heersche'07]. Otro ejemplo notable es el dicalcogenuro de metal de transición MoS_2 , un semiconductor cuya estructura de bandas cambia drásticamente en función del número de capas de espesor [Mak'10, Ramakrishna Matte'10, Splendiani'10].

Además, estos materiales bidimensionales son prometedores candidatos para futuras aplicaciones en microelectrónica y sensores tales como: componentes electrónicos flexibles, electrodos transparentes o sensores químicos ultrasensibles. De hecho estos materiales ya han demostrado su potencial en algunos dispositivos experimentales como transistores flexibles [Ayari'07], dispositivos electrónicos ultrarrápidos [Lin'08, Xia'09] o sensores para detectar mercurio [Zhang'10].

Sin embargo, a pesar del interés suscitado por estos cristales de espesor atómico, pocos grupos han sido capaces de estudiar sus propiedades electrónicas locales mediante microscopía de sonda próxima. La razón es que estos experimentos requieren el desarrollo de procedimientos no-convencionales y protocolos para la producción, identificación y el contacto eléctrico de estos cristales y una instrumentación específica de microscopía de sonda próxima.

El trabajo realizado durante esta tesis ha iniciado una línea de investigación en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid, dedicada al estudio de las propiedades electrónicas y mecánicas de láminas cristalinas bidimensionales mediante microscopía de barrido de sonda próxima.

En esta tesis se presentan los procedimientos desarrollados para producir e identificar cristales bidimensionales de materiales muy diversos tales como el grafeno, MoS_2 , NbSe_2 y mica (Capítulo 4). Además, hemos estudiado las propiedades mecánicas y ópticas de estos nuevos materiales. Por ejemplo, hemos medido las propiedades elásticas de nanomembranas suspendidas de MoS_2 (Capítulo 6) y el índice de refracción de cristales de grafeno, NbSe_2 , MoS_2 , y mica de tan sólo una capa de espesor (Capítulo 5).

Con el fin de explorar las propiedades electrónicas locales de cristales de espesor atómico, hemos implementado un microscopio combinado de efecto túnel y fuerzas atómicas (capítulos 1 - 3), optimizado para estudiar pequeñas láminas conductoras depositadas sobre superficies aislantes. Hemos empleado esta nueva herramienta para investigar las variaciones espaciales de las propiedades electrónicas del grafeno sobre SiO_2 (Capítulo 7). Hemos encontrado que la presencia de impurezas cargadas en el sustrato induce inhomogeneidades localizadas en las propiedades electrónicas del grafeno.

- [Ayari'07] Ayari, A., Cobas, E., *et al.* *Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides.* J. Appl. Phys. **101**, 014507 (2007).
- [Castro Neto'09] Castro Neto, A., Guinea, F., *et al.* *The electronic properties of graphene.* Rev. Mod. Phys. **81**, 109-162 (2009).
- [Chen'09a] Chen, F., Qing, Q., *et al.* *Electrochemical Gate-Controlled Charge Transport in Graphene in Ionic Liquid and Aqueous Solution.* J. Am. Chem. Soc. **131**, 9908-9909 (2009a).
- [Chen'09b] Chen, F., Xia, J., *et al.* *Dielectric screening enhanced performance in graphene FET.* Nano Lett. **9**, 2571-2574 (2009b).
- [Du'08] Du, X., Skachko, I., *et al.* *Approaching ballistic transport in suspended graphene.* Nature Nanotech. **3**, 491-495 (2008).
- [Du'09] Du, X., Skachko, I., *et al.* *Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene.* Nature **462**, 192-195 (2009).
- [Heersche'07] Heersche, H., Jarillo-Herrero, P., *et al.* *Bipolar supercurrent in graphene.* Nature **446**, 56-59 (2007).
- [Lin'08] Lin, Y.-M., Jenkins, K. A., *et al.* *Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies.* Nano Lett. **9**, 422-426 (2008).
- [Mak'10] Mak, K. F., Lee, C., *et al.* *Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor.* Arxiv preprint arXiv:1004.0546 (2010).
- [Novoselov'05] Novoselov, K., Jiang, D., *et al.* *Two-dimensional atomic crystals.* P. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 10451 (2005).
- [Novoselov'04] Novoselov, K. S., Geim, A. K., *et al.* *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science **306**, 666-669 (2004).
- [Ramakrishna Matte'10] Ramakrishna Matte, H. S. S., Gomathi, A., *et al.* *MoS₂ and WS₂ Analogues of Graphene.* Angew. Chem. **122**, 4153-4156 (2010).
- [Splendiani'10] Splendiani, A., Sun, L., *et al.* *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂.* Nano Lett. (2010).
- [Xia'09] Xia, F., Mueller, T., *et al.* *Ultrafast graphene photodetector.* Nature Nanotech. **4**, 839-843 (2009).

— REFERENCES / BIBLIOGRAFÍA —

- [**Young'09**] Young, A. y Kim, P. *Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions*. Nature Phys. **5**, 222-226 (2009).
- [**Zhang'10**] Zhang, T., Cheng, Z., *et al.* *Self-Assembled 1-Octadecanethiol Monolayers on Graphene for Mercury Detection*. Nano Lett. **10**, 4738-4741 (2010).

PARTE I:

DESARROLLO DE UN
MICROSCOPIO COMBINADO
STM/AFM

IMPLEMENTACIÓN DE UN MICROSCOPIO COMBINADO STM/AFM

Se ha implementado un microscopio combinado de efecto túnel y fuerzas atómicas (STM/AFM) que permite explorar las propiedades electrónicas a escala local de cristales de espesor atómico incluso cuando son depositados sobre superficies aislantes (Capítulo 7). Para ello hemos suplementado un microscopio de efecto túnel con un sensor de fuerzas basado en un diapasón de cuarzo piezoeléctrico. Este tipo de microscopio combinado STM/AFM permite localizar, en modo AFM, un cristal 2D (aunque esté sobre un sustrato aislante), posicionar la punta en la región del cristal que se desee y emplear el modo STM para estudiar sus propiedades electrónicas.

Los sensores de fuerza basados en diapasones de cuarzo presentan varias ventajas con respecto los basados en microflejes metalizados tales como la elevada rigidez de los brazos del diapasón (que evita que la punta salte al contacto a distancias punta-muestra muy reducidas), el alto factor de calidad Q (10-100 veces mayor que el de los microflejes), la lectura piezoeléctrica de la deflexión de los brazos y su compatibilidad con medidas en ultra-alto vacío, bajas temperaturas y campos magnéticos elevados.

1

1 Introducción

El hecho de que los cristales bidimensionales de espesor atómico, como el grafeno, estén compuestos en su totalidad por superficie hace que sus propiedades sean extraordinariamente sensibles al entorno electro-químico en el que se encuentran [Chen'09, Moser'09]. Por ejemplo, es bien sabido que al depositar grafeno sobre un metal, el acoplamiento grafeno-substrato puede distorsionar fuertemente las propiedades electrónicas del grafeno [Giovannetti'08, Huard'08, Ran'09]. Por este motivo, cuando se quieren estudiar las interesantes propiedades electrónicas de estas láminas 2D resulta conveniente depositarlas sobre una superficie aislante. Esto además es indispensable cuando se desea llevar a cabo medidas de transporte eléctrico a través de una lámina 2D, sin tener fugas de corriente eléctrica por el substrato metálico.

Desde su invención, la microscopía de efecto túnel (STM) [Binnig'82] y de fuerzas atómicas (AFM) [Binnig'86] han demostrado ser herramientas extraordinariamente versátiles para explorar las propiedades de la superficie de materiales a escala nanométrica. El carácter bidimensional de las láminas de espesor atómico hace muy atractivo el uso de este tipo de técnicas de microscopía de sonda próxima. En particular, el STM es una de las técnicas más extendidas para estudiar las propiedades electrónicas de la superficie de un material a escala atómica. Sin embargo, el uso de esta técnica para estudiar cristales de espesor atómico, como el grafeno, no resulta trivial. El motivo es que los cristales 2D tienen un área típica de entre 1 y 100 μm^2 y, como se señaló en el párrafo anterior, se depositan sobre una superficie aislante para evitar el acoplamiento con el substrato. Por tanto, para emplear un STM se debe realizar un contacto eléctrico al cristal 2D y situar la punta del STM sobre la zona conductora. Se debe asegurar también que la punta no alcance la zona aislante, contra la que chocaría violentamente produciendo daños irreversibles tanto en la superficie del substrato como en la punta.

El empleo de un STM para estudiar estos cristales resulta mucho más directo si se dispone de un microscopio STM con capacidad para funcionar también como AFM. Estos microscopios combinados STM/AFM permiten localizar el cristal 2D en modo AFM, posicionar la punta en la región del cristal que se desee y

emplear el modo STM para estudiar sus propiedades electrónicas. Un objetivo de esta tesis ha sido la implementación y caracterización de un sensor de fuerzas para un microscopio combinado STM/AFM y su posterior aplicación al estudio de las inhomogeneidades electrónicas locales del grafeno exfoliado, inducidas por impurezas cargadas atrapadas en el sustrato (Capítulo 7).

Existen varias posibilidades para implementar un microscopio combinado STM/AFM. Posiblemente, la primera a tener en cuenta es el uso de un AFM convencional con una punta conductora. Aunque este tipo de microscopios se ha empleado satisfactoriamente como STM/AFM, conlleva ciertos inconvenientes. Los flejes comerciales tienen constantes elásticas entre 0.01 N/m y 40 N/m por lo que pueden ser demasiado blandos para asegurar el funcionamiento en modo STM, sin saltar al contacto, a distancias punta-muestra del orden de 0.1 nm. Las propiedades conductoras de las puntas de AFM suelen degradarse con más facilidad que las de las puntas de STM. Esto es debido a que las puntas conductoras de AFM suelen estar fabricadas de silicio altamente dopado con un recubrimiento metálico que puede desprenderse por desgaste mecánico o electromigración. Por último, este tipo de microscopios combinados STM/AFM basados en flejes de AFM con puntas conductoras suelen ser difíciles de implementar en temperaturas criogénicas.

Otra alternativa es implementar el sensor de fuerzas mediante un diapasón de cuarzo miniaturizado. Estos sensores de fuerzas se están empleando ampliamente para estudiar y manipular la materia a escala nanométrica [Karrai'95, Giessibl'00a, Kageshima'02, Rubio-Bollinger'04, Valkering'05, Ternes'08]. Los diapasones de cuarzo miniaturizados se producen en masa como base de tiempos en la industria relojera.

Para convertir uno de estos diapasones miniaturizados en un sensor de fuerzas para un microscopio STM/AFM, se le coloca una punta afilada en el extremo de uno de sus brazos. Cuando un gradiente de fuerzas actúa sobre esta punta se produce un cambio en la frecuencia de resonancia del sensor, pudiéndose emplear como un sensor para microscopía AFM dinámica. A diferencia de los flejes microfabricados, los diapasones de cuarzo son muy rígidos (constante elástica de los brazos $k = 10^3 - 10^4 \text{ Nm}^{-1}$) lo que permite establecer una distancia punta-muestra muy reducida sin que la punta salte al contacto, incluso para amplitudes

de oscilación muy pequeñas [Edwards'97, Hembacher'04]. Esta amplitud de oscilación pequeña en combinación con el altísimo factor de calidad Q de los diapasones de cuarzo permiten la detección de pequeños cambios en la frecuencia de resonancia, gracias a lo cual se ha conseguido resolución atómica [Giessibl'00b, Albers'08] y en medidas de alta sensibilidad de fuerzas a escala atómica [Rubio-Bollinger'04, Valkering'05].

La detección de la deflexión de los brazos del diapason se realiza aprovechando al efecto piezoeléctrico nativo del cuarzo, que produce una polarización eléctrica proporcional a la deformación de los brazos del diapason que carga los electrodos. Al oscilar los brazos del diapason en resonancia se produce una corriente eléctrica, del orden de 1 nA por cada nanómetro de amplitud de oscilación de los brazos, que puede ser detectable con amplificadores de corriente similares a los empleados en microscopios STM. Por tanto, no se necesita un montaje óptico para detectar la deflexión, lo que permite implementar estos sensores en sistemas de ultra-alto vacío y bajas temperaturas. Además, sólo se necesita una conexión eléctrica adicional para suplementar un STM con un sensor de fuerzas basado en diapasones de cuarzo y su bajo consumo de potencia asegura su compatibilidad con entornos criogénicos [Senzier'07, Smit'07, le Sueur'08].

En esta tesis hemos implementado un microscopio STM/AFM, basado en un sensor de fuerzas con un diapason de cuarzo, para estudiar las propiedades electrónicas locales de láminas de grafeno de espesor atómico (Capítulo 7).

2 Principio de funcionamiento del microscopio túnel de barrido

El microscopio de efecto túnel, desarrollado por G. Binnig y H. Rohrer en 1982 [Binnig'82], es el primero de la gran familia que componen los microscopios de sonda próxima. El funcionamiento de este microscopio se basa en el túnel cuántico de electrones entre dos electrodos separados por un pequeño *gap*. La realización experimental de la microscopía STM consiste en aproximar una punta metálica a una superficie conductora mientras se establece una diferencia de po-

tencial entre ambas. Si la distancia entre ellas es suficientemente pequeña, existe un flujo de corriente túnel a través de la barrera de potencial que las separa.

1

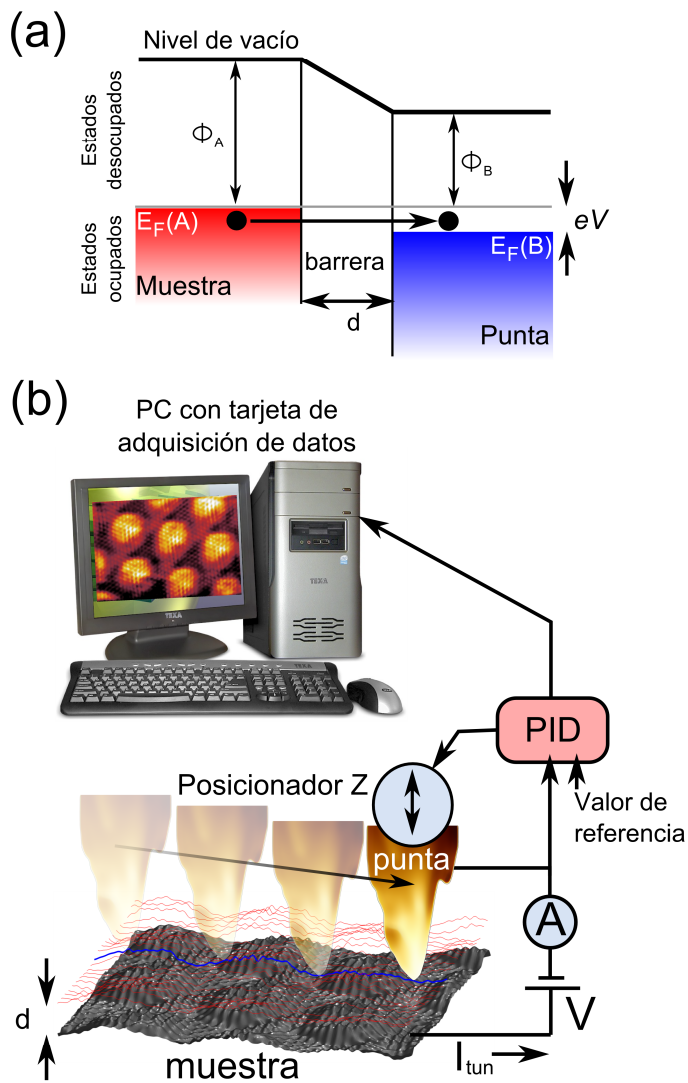


Figura 1.1: (a) Diagrama de energías de la transmisión a través de una barrera de potencial en una dimensión. (b) Punta de un STM siguiendo líneas de corriente constante a una distancia d sobre la superficie de la muestra.

La densidad de corriente túnel J_T a través de la barrera de potencial está dada por la expresión [Behm'90]:

$$J_T = \frac{2e^2}{h} \cdot \frac{\kappa}{4\pi d} \cdot V \cdot e^{-2\kappa d}, \quad (1.1)$$

donde $\kappa = \sqrt{2m_e \Phi_{\text{eff}} / \hbar^2}$, d es la separación entre electrodos y Φ_{eff} es la altura efectiva de la barrera calculada a partir de las funciones de trabajo Φ_A y Φ_B de los electrodos, $\Phi_{\text{eff}} \approx (\Phi_A + \Phi_B)/2$. La dependencia exponencial de J_T con la distancia de separación d entre los electrodos hace que la mayor contribución a la corriente túnel sea la que circula entre los átomos más cercanos de la punta y la muestra. Esto es lo que hace al STM ser una sonda extremadamente local, hasta el punto de poder distinguir átomos individualmente [Binnig'83]. Además, el STM es una potente herramienta que permite la manipulación de estructuras a nivel atómico [Agrait'96, Rubio'96], así como la modificación controlada de moléculas compuestas por unos pocos átomos [Liljeroth'07].

El STM permite obtener mapas de la topografía de una superficie conductora a escala nanométrica. Para ello se realiza un barrido secuencial sobre la superficie de la muestra, registrando la corriente túnel en todo momento y modificando la distancia punta-muestra para mantenerla constante. Este control de la distancia punta-muestra en tiempo real se lleva a cabo mediante un circuito retroalimentado de control tipo Proporcional-Integrador-Derivador (PID). Los desplazamientos verticales, realizados durante el barrido para mantener la corriente túnel constante, se registran de modo secuencial en forma de matriz que se puede representar como una imagen 2D con un mapa de colores o como una imagen 3D.

A pesar de la ventaja que permite su gran resolución lateral para adquirir imágenes de la topografía de una superficie, debe recordarse que el STM es sensible a cambios en la densidad de estados local de la superficie. Por tanto, en muestras con propiedades electrónicas heterogéneas no resulta fácil interpretar las imágenes adquiridas, dado que la topografía medida es una superposición de la topografía en el espacio real y de la variación en la densidad de estados local de la superficie.

Existen numerosos trabajos en la literatura, así como tesis doctorales, que ofrecen una visión más detallada del principio de funcionamiento del STM [Van de Leemput'92, Besenbacher'96, Neddermeyer'96].

1

3 Principio de funcionamiento del microscopio de fuerzas atómicas

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM) fue desarrollado por Binnig, Quate y Gerber [Binnig'86] tan sólo cuatro años después de la invención del STM. Aunque un AFM comparte muchas características con un STM, al ser el AFM una derivación del STM, en un AFM no se mide la corriente túnel entre la punta y la muestra sino la fuerza entre ellas. Este hecho tiene una gran repercusión dado que, a diferencia de los estudios hechos con STM, no es necesario que tanto la punta como la superficie sean conductoras. Desde su invención, esta técnica de microscopía se ha desarrollado en una gran cantidad de variaciones como las microscopías de fuerza electrostática, fuerza magnética o fuerza de fricción, entre otras.

Mientras que la corriente túnel tiene una dependencia monótona decreciente con la distancia punta-muestra, las fuerzas que se investigan utilizando un AFM pueden ser tanto atractivas como repulsivas. Además, dependiendo de la distancia punta-muestra y del material de la punta, el AFM es capaz de detectar una gran variedad de interacciones de largo y corto alcance. Las fuerzas más importantes en la microscopía de fuerzas atómicas son las fuerzas electrostáticas, las fuerzas magnéticas, las fuerzas de van der Waals, las fuerzas debidas a la fricción entre punta y muestra y las fuerzas de corto alcance debidas al enlace químico. Si la punta está en contacto con la muestra la fuerza es en su mayor parte debida a la repulsión entre las nubes electrónicas de los átomos como dicta el principio de exclusión de Pauli. En situaciones en las que las propiedades electrónicas de la muestra son heterogéneas, el modo de contacto puede reflejar la topografía de un modo más directo y fácil de interpretar que empleando un STM. En los experimentos que se realizan en condiciones ambiente, pueden existir además fuerzas debidas a la presencia de líquidos e hidrocarburos sobre las superficies.

El sensor de fuerzas es generalmente una lámina flexible empotrada por uno de sus extremos y dotada de una punta afilada, con un radio de curvatura del apex < 40 nm, en su extremo libre. Dado que la magnitud de control en el AFM, la fuerza punta-muestra, no es tan local como en el caso del STM se requiere que la punta del sensor de fuerzas sea mucho más afilada que las puntas empleadas en STM para que la técnica siga siendo lo más local posible. Actualmente, los flejes que se adquieren comercialmente están fabricados por técnicas de litografía similares a las empleadas por la industria microelectrónica. De este modo se logra que el apex de las puntas tenga un radio de curvatura muy reducido y que las dimensiones del fleje permitan obtener láminas con una constante elástica del orden de 1 N/m pero con una frecuencia de resonancia que ronda los 100 KHz. Esto es muy importante puesto que al tratarse de un elemento flexible, el fleje puede degradar la estabilidad mecánica del microscopio. Si se emplean flejes con frecuencias de resonancia del orden de 1 KHz o menos, la resonancia del fleje puede ser excitada con facilidad por el ruido ambiental.

La deformación del fleje se puede medir empleando diferentes métodos como: la detección de la dirección de un haz láser reflejado por el fleje, medidas interferométricas [Hoogenboom'05], capacitivas [Blanc'96], piezoresistivas [Thaysen'00], piezoeléctricas [Tansock'92, Itoh'93, Manalis'96, Giessibl'98] o mediante un STM auxiliar en régimen de altura o corriente constante sobre el fleje [Binnig'86, Rubio-Bollinger'01].

Como resultado de la interacción entre la punta y la superficie, tanto las características mecánicas estáticas (deformación de flexión y torsión) como las dinámicas (frecuencia de resonancia y factor de calidad de los distintos modos de vibración) cambian. La información sobre la interacción de la punta con la superficie puede extraerse del cambio de las características mecánicas del sensor. Dependiendo de la característica mecánica que se mida la microscopía AFM puede dividirse en métodos estáticos y dinámicos. En los primeros se mide la deformación del sensor de fuerzas, estudiando la dependencia de la fuerza con la distancia entre punta y muestra. En los métodos dinámicos se fuerza al sensor a oscilar y se mide una magnitud derivada de la interacción entre la punta y la muestra. Generalmente se estudia la dependencia de la amplitud de oscilación o la frecuencia de resonancia, ya que ambas varían como resultado de la interacción en función de la distancia entre punta y muestra. Existen numerosos trabajos en la

literatura [García'02, Giessibl'03, Seo'08] en los que se revisa con detalle el principio de funcionamiento del AFM y que pueden servir para complementar esta introducción.

El estudio de la topografía se realiza de modo similar que con el STM. Se realiza un barrido sobre la superficie de la muestra durante el que se va registrando una magnitud mecánica del fleje: la deflexión en modo contacto, la amplitud en el modo de amplitud modulada (AM-AFM) o la frecuencia de resonancia en el modo de frecuencia modulada (FM-AFM). Los desplazamientos verticales, realizados durante el barrido para mantener la deflexión, amplitud o frecuencia de resonancia constante, se registran de modo secuencial en forma de matriz que se puede representar como una imagen 2D con un mapa de colores o como una imagen 3D. La Figura 1.2 muestra unos esquemas simplificados del funcionamiento de unos AFMs en modo de deflexión constante (modo contacto) y de amplitud constante (modo AM-AFM).

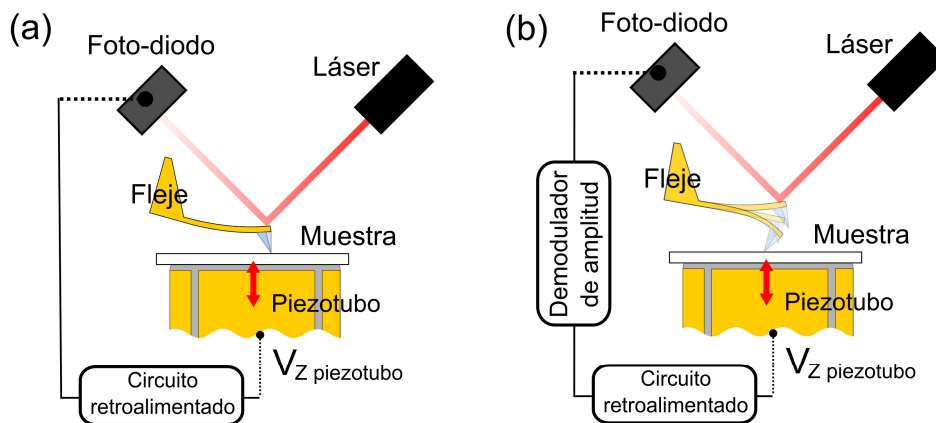


Figura 1.2: (a) Esquema simplificado del principio de funcionamiento del AFM en modo de contacto. (b) Esquema simplificado del principio de funcionamiento del AFM en modo de amplitud modulada .

4 Sensores de fuerza basados en diapasones de cuarzo piezoeléctrico

En esta sección se describe el procedimiento llevado a cabo para implementar un sensor de fuerzas basado en un diapasón de cuarzo con el objeto de convertir a un STM en un STM/AFM.

4.1 Obtención de diapasones de cuarzo a partir de resonadores de cuarzo comerciales

Los diapasones de cuarzo miniaturizados, como los que podemos encontrar en la mayoría de los relojes de pulsera, pueden usarse para fabricar sensores de fuerza aptos para microscopía de fuerzas atómicas. Estos diapasones se consiguen a través de empresas que venden componentes electrónicos¹ y su precio ronda 1 € por unidad.

Los diapasones de cuarzo vienen encerrados herméticamente en una cápsula de la que salen dos electrodos, que se usan para excitar la oscilación del diapasón y medir la corriente piezoeléctrica. A pesar de que existen multitud de fabricantes y modelos, el tamaño y tipo de encapsulado está bastante estandarizado². Se puede distinguir, por ejemplo, entre los diapasones diseñados para su uso en circuitos de montaje superficial y los que se emplean para circuitos de placa perforada. Estos últimos resultan más convenientes para la fabricación de sensores de fuerza por dos motivos. Primero, el sellado de las cápsulas está basado en una junta cónica, permitiendo abrir la cápsula simplemente frotando la base del diapasón enérgicamente. Segundo, los electrodos a los que está conectado el diapasón de cuarzo tienen las dimensiones adecuadas para poder conectar con comodidad el diapasón al resto del circuito electrónico que compone el microscopio STM/AFM.

¹ www.digikey.com o es.rs-online.com.

² Los encapsulados más extendidos son los 1×5, 2×6 y 3×6. Los números se refieren al diámetro externo y la longitud del encapsulado en milímetros (aunque redondeados a números enteros). P.ej. los diapasones 1×5 suelen tener 1.5 mm de diámetro externo.

El conocimiento de las dimensiones del diapasón permite realizar una estimación de la constante elástica, y por tanto de la sensibilidad en fuerzas, del diapasón. A pesar de que el tamaño del encapsulado es proporcionado por el fabricante, no lo son así las dimensiones del diapasón de cuarzo que hay en su interior. Hemos encontrado que aunque las dimensiones exactas varían de fabricante a fabricante (e incluso de lote a lote del mismo fabricante), sí que existe una regla aproximada: los diapasones que vienen en un encapsulado 1×5 tienen una constante elástica del brazo típica de $k_{\text{brazo}} \sim 2000 - 3000 \text{ N/m}$, los de encapsulado 2×6 tienen $k_{\text{brazo}} \sim 8000 - 15000 \text{ N/m}$ y los de encapsulado 3×6 tienen $k_{\text{brazo}} \sim 35000 \text{ N/m}$. Además, los diapasones de frecuencias mayores (menores) de 32.768 KHz, la frecuencia estándar, tienen los brazos más cortos (largos), y por tanto k_{brazo} mayor (menor).

Resulta conveniente emplear diapasones con k_{brazo} lo menor posible para tener un sensor de fuerzas con alta sensibilidad. Pero también hay que tener en cuenta otros factores como el factor de calidad Q del diapasón, el cual determina la precisión con la que se pueden medir los cambios en la frecuencia de resonancia del diapasón, y la cantidad de corriente piezoeléctrica que producen los brazos del diapasón al oscilar.

Teniendo en cuenta estos factores nos hemos limitado a emplear diapasones con encapsulado 1×5 y 2×6 . Cabe notar que aunque los diapasones 1×5 tienen una menor constante elástica, su factor de calidad Q en condiciones ambiente suele ser un factor 2 menor que el de los diapasones 2×6 y proporcionan hasta un factor 3 menos corriente piezoeléctrica que los 2×6 para la misma amplitud de oscilación. Es por ello que en gran parte de las medidas que se presentan en esta tesis se emplearon diapasones 2×6 XTAL002997, fabricados por *Rakon*. Recientemente, sin embargo, hemos encontrado que los diapasones fabricados por *Epson Toyocom* con 20 KHz de frecuencia de resonancia tienen un $k_{\text{brazo}} \sim 900 \text{ N/m}$ y un factor de calidad $Q \sim 4000$. Esta constante elástica es un factor 2 o 3 más baja que la de los diapasones 1×5 que habíamos empleado hasta ahora pero su factor de calidad es similar. Este modelo particular, por tanto, ofrece una mayor resolución en fuerzas y será empleado en futuras medidas STM/AFM en el Laboratorio.

4.2 Modificación de diapasones de cuarzo para la fabricación de sensores de fuerzas

1

Para convertir uno de estos diapasones miniaturizados en un sensor de fuerzas para un microscopio STM/AFM, se le coloca una punta afilada en el extremo de uno de sus brazos. Esta punta se empleará tanto para las medidas de microscopía STM como para sentir gradientes de fuerza punta-muestra en las medidas AFM. El funcionamiento en modo AFM se basa en que un gradiente de fuerzas actuando sobre la punta produce un cambio en la frecuencia de resonancia del sensor. El procedimiento llevado a cabo para colocar las puntas se encuentra detallado en el Capítulo 3 de esta tesis.

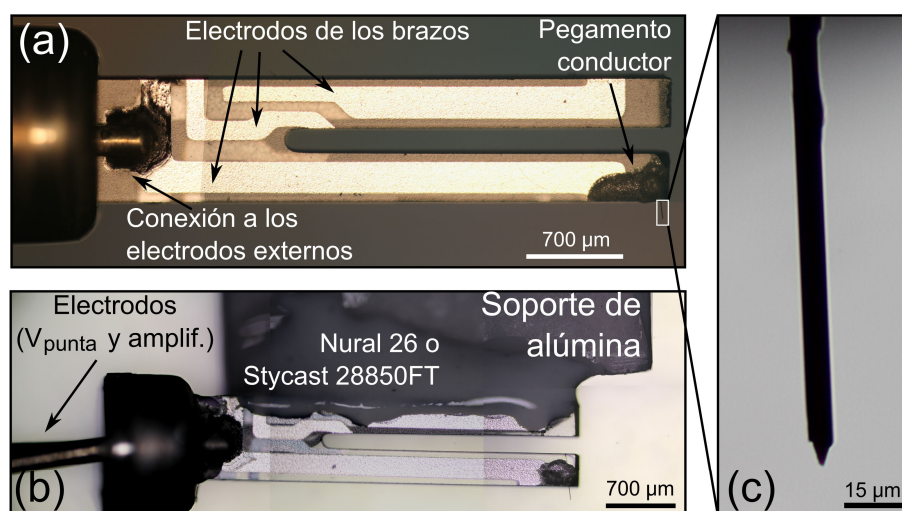


Figura 1.3: (a) y (b) Muestran las fotografías de un sensor con geometría de diapasón y un sensor *qPlus* respectivamente a los que se ha dotado de una punta de carbono. (c) Muestra una micrografía óptica de la punta de carbono del sensor mostrado en (a). Más detalle sobre la fabricación, colocación y aplicación en STM/AFM de las puntas de carbono se encuentra en el siguiente capítulo de esta tesis.

De modo extendido, se han empleado dos geometrías diferentes para aplicar los diapasones de cuarzo como sensores en microscopía de sonda próxima. En la primera se usa el diapasón de cuarzo permitiendo que sus dos brazos oscilen libremente [Edwards'97] (sensor con geometría de diapasón, Figura 1.3a). En la segunda, el brazo sin punta se pega firmemente a un soporte masivo

[Giessibl'98], generalmente de alúmina, convirtiendo al diapasón en un fleje de cuarzo (sensor *qPlus*, Figura 1.3b).

Los sensores *qPlus* tienen dos ventajas principales: su dinámica es similar a la de los flejes empleados en AFM y su constante elástica efectiva k_{ef} es menor que la de los sensores con geometría de diapasón (apartado 4.1 del Capítulo 2). Sin embargo, los sensores con geometría de diapasón tienen un factor de calidad Q mucho mayor y producen al menos el doble de corriente piezoeléctrica que los sensores *qPlus* para una amplitud de oscilación dada.

La Figura 1.4 muestra una comparativa entre los espectros de resonancia medidos para un diapasón de cuarzo y sensor *qPlus* en un refrigerador de dilución a una temperatura de tan solo 7 mK. El factor de calidad del diapasón de cuarzo es extremadamente elevado y un orden de magnitud mayor que el obtenido para el sensor *qPlus*. No obstante, para poder beneficiarse del alto factor de calidad de los sensores con geometría de diapasón es necesario conocer con precisión la dinámica del sensor al ser sometido a una cierta interacción punta-muestra. Durante esta tesis hemos realizado un detallado análisis de la dinámica de los diapasones de cuarzo que permite determinar el gradiente de fuerza y la disipación que actúa entre punta y muestra (Capítulo 2).

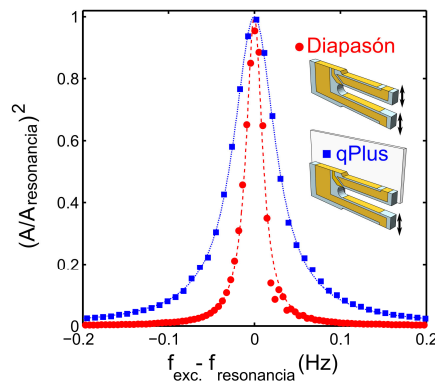


Figura 1.4: Espectros de resonancia de un diapasón de cuarzo (círculos) o un sensor *qPlus* (cuadros) medidos a una temperatura de 7 mK. La frecuencia de resonancia del diapasón (*qPlus*) es 32710.5 Hz (12492 Hz) y su Q es $1.4 \cdot 10^6$ ($2.1 \cdot 10^5$). Las líneas muestran el ajuste a una curva Lorentziana.

5 Implementación de un microscopio combinado STM/AFM

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades electrónicas locales de cristales de grafeno depositados sobre un sustrato aislante (Capítulo 7) se ha implementado un microscopio combinado STM/AFM en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM. Para suplementar un STM convencional con un sensor de fuerzas basado en un diapasón de cuarzo se requiere únicamente una conexión eléctrica adicional y una ligera modificación del porta-puntas.

En este apartado se describen las principales características y el funcionamiento del microscopio STM empleado para la implementación del STM/AFM. El modelo de microscopio STM así como la electrónica y el software de control han sido diseñados y desarrollados en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM.

El STM consta de una punta metálica que se acerca a una superficie conductora hasta que se establece una corriente túnel entre los átomos de la punta y la superficie. La corriente túnel se utiliza para controlar la distancia entre punta y muestra utilizando un sistema de control retroalimentado. Además, el microscopio dispone de un sistema de posicionamiento en las tres direcciones del espacio XYZ, que permitan variar la posición relativa entre punta y muestra. Este sistema de posicionamiento está basado en materiales piezoeléctricos que permiten controlar desplazamientos muy pequeños (hasta niveles subatómicos). El rango de funcionamiento de estos posicionadores no suele ser mayor que 100 μm , por lo que el microscopio cuenta también con un sistema de posicionamiento grueso.

5.1 Sistema de posicionamiento fino

El sistema de posicionamiento fino de este microscopio está basado en un transductor piezoeléctrico tubular, denominado comúnmente como piezotubo. Las superficies interior y exterior del piezotubo están recubiertas por un electrodo. El electrodo exterior está dividido longitudinalmente formando cuatro sectores (Figura 1.5b). Al aplicar una diferencia de voltaje entre el electrodo interior y uno de los electrodos exteriores se establece un campo eléctrico y la cerámica

piezoeléctrica del piezotubo responde estirándose o encogiéndose en la dirección Z. Así, el movimiento vertical en la dirección Z se controla mediante el voltaje aplicado al electrodo interior. El movimiento lateral en la dirección X (Y) se obtiene al aplicar voltajes de signo contrario a los sectores +X y -X (+Y y -Y). Esto hace que un sector se estire mientras el opuesto se encoja, produciendo la flexión lateral del piezotubo (Figura 1.5c).

Para facilitar la colocación de la punta sobre un cristal de grafeno hemos escogido emplear un piezotubo que permita realizar desplazamientos de más de 10 μm . Las dimensiones del piezotubo que hemos empleado son 12.5 mm de largo, 3 mm de diámetro y una pared de 0.3 mm de espesor. El coeficiente de movimiento lateral, a temperatura ambiente, es de unos 50 nm/V en las direcciones laterales XY y de unos 10 nm/V en la dirección vertical Z. El desplazamiento máximo que podemos realizar está en el rango de 24 μm en desplazamientos laterales y de 5 μm en desplazamientos verticales. El ruido en voltaje de la unidad de control, aunque inferior a 0.5 mV, limita la resolución y estabilidad del piezotubo a 0.2 Å en lateral y 0.03 Å en vertical. Cuando se requiere un nivel de ruido menor se pueden dividir los voltajes procedentes de la unidad de control o sustituir el piezotubo por otro con una calibración menor.

La calibración del piezotubo se puede determinar adquiriendo imágenes topográficas de muestras con un patrón bien conocido³. Sin embargo, el comportamiento no-lineal de los actuadores piezoeléctricos hace necesario el uso de decenas de rejillas con distintas periodicidades para obtener la calibración desplazamiento-voltaje exacta. Por ello hemos desarrollado un procedimiento para calibrar los piezotubos de barrido usados en microscopía de sonda próxima que se basa en la comparación del movimiento del piezotubo que se desea calibrar con el de un actuador piezoeléctrico patrón (véase el Apéndice A).

³ Durante esta tesis hemos empleado un *digital versatile disc* DVD (0.74 μm de periodo), una rejilla holográfica (1 μm de periodo, Edmund Optics NT39-502), un *compact disc* CD (1.6 μm de periodo) y una rejilla de calibración para AFMs (4 μm de periodo, nanoScience Instruments 32400.).

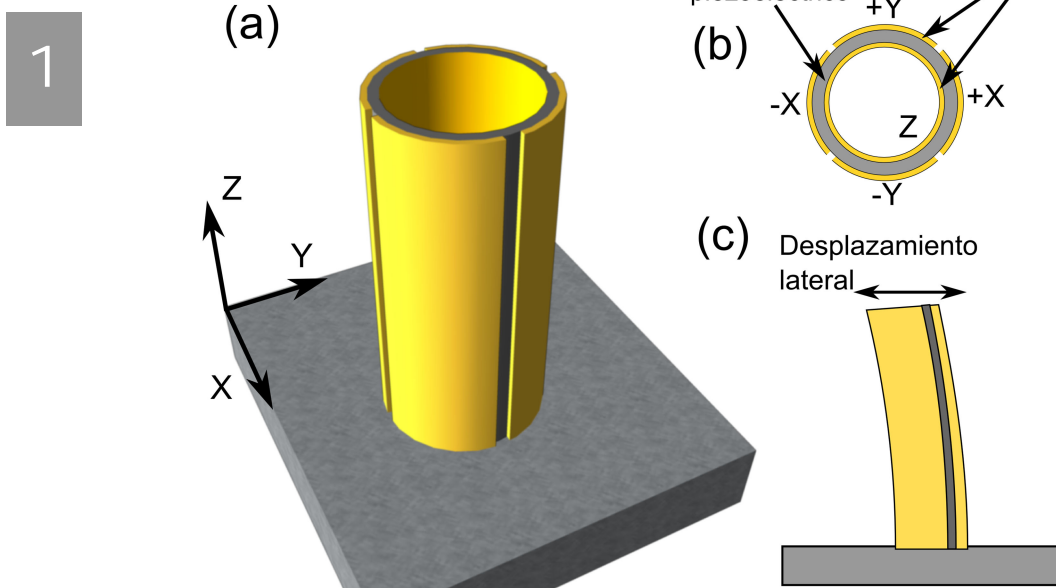


Figura 1.5: (a) Esquema tridimensional de un transductor piezoeléctrico tubular (piezotubo). (b) y (c) muestran las vistas en los planos XY y XZ respectivamente. Los movimientos verticales se obtienen aplicando un voltaje al electrodo interior Z y los movimientos laterales aplicando voltajes opuestos a los sectores exteriores $-X, +X$ o $-Y, +Y$.

5.2 Sistema de posicionamiento grueso

Como los rangos de movimiento de los piezotubos son microscópicos es necesario un sistema de acercamiento grueso en la dirección vertical para colocar la punta lo suficientemente cerca de la muestra para establecer una corriente túnel. Para colocar la punta del microscopio sobre un cristal de grafeno el microscopio debe contar además con un sistema de posicionamiento grueso en el plano de la muestra. Este sistema debe permitir movimientos con precisión submicrométrica durante trayectos del orden de mm y gran estabilidad mecánica.

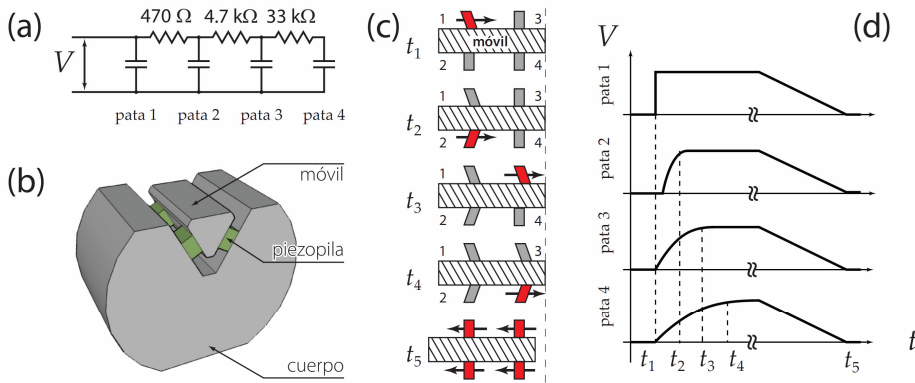


Figura 1.6: Esquema extraído de la Tesis doctoral de Juan José Riquelme Ballesta [Riquelme'08], del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM, que ilustra el funcionamiento del sistema de movimiento grueso. (a) Red de resistencias, cada pata se representa a través de un condensador de 1.5 pF, empleada para introducir el retardo en el movimiento de las patas. (b) Vista tridimensional del sistema. (c) El esquema del movimiento a pasos: en t_1 a la pata 1 se le aplica una diferencia de potencial, que produce una deformación de cizalla. El elemento móvil no se desplaza ya que las otras tres patas lo sujetan. En t_2 , t_3 y t_4 se produce el movimiento de cada una de las patas sin que el elemento móvil se desplace. Finalmente, las cuatro patas vuelven a la posición inicial desplazando el elemento móvil. En (d) se muestran los voltajes que se aplica a cada una de las patas.

En microscopios STM es común el empleo de motores piezoeléctricos de movimiento inercial. El diseño utilizado en este microscopio es distinto, está inspirado en el diseño desarrollado por Pan *et al.* [Pan'99]. En este caso un elemento móvil está apoyado sobre cuatro *patas*, fabricadas por el apilamiento de láminas piezoeléctricas de cizalla, y el movimiento se produce mediante el desplazamiento secuencial de las *patas*. Para controlar la fuerza con la que el móvil está apoyado sobre las *patas* se emplea un muelle ajustable. Este movimiento es mucho más controlado que el movimiento inercial: el movimiento inercial equivaldría a mover las cuatro *patas* a la vez en lugar de una a una y depende fuertemente de la carga normal aplicada sobre las *patas*, siendo menos fiable.

El motor piezoeléctrico *a pasos* funciona de la siguiente manera (Figura 1.6). Cuando se cambia rápidamente el voltaje aplicado a una *pata*, esta se deforma deslizando sobre la superficie del móvil. La fricción entre las otras 3 *patas* y el

1

móvil mantienen al móvil estacionario. Con un retraso temporal adecuado, el mismo voltaje que fue aplicado en la *pata* 1 en t_1 se aplica en la *pata* 2 en t_2 . Otra vez, el prisma se mantiene en su posición original mientras la *pata* 2 desliza sobre el móvil. Sucesivamente, se aplican estos voltajes en las *patas* 3 y 4, de modo que todas las *patas* se han deformado aunque el móvil se mantiene en su posición original. Finalmente, se disminuyen los voltajes simultáneamente a una velocidad mucho menor, de tal forma que el movimiento de todas las *patas* desplaza el prisma hacia la izquierda (véase la Figura 1.6c). El proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta conseguir el desplazamiento deseado. Ajustando la amplitud de la señal de voltaje podemos ajustar el desplazamiento, mientras que para invertir el sentido del desplazamiento basta con cambiar de signo la señal de voltaje. El sistema de movimiento grueso en XY funciona de la misma manera con la salvedad de que las *patas* están constituidas por el apilamiento de láminas piezoeléctricas de cizalla orientadas para producir dos tipos de desplazamiento: uno en el eje X y otro en el Y. En este caso el móvil XY, llamado mesa o portamuestras, tiene forma de disco y se apoya únicamente sobre tres *patas*.

Para reducir al mínimo el número de cables que controlan el dispositivo, el retraso en cada uno de los voltajes aplicados sobre las *patas* se consigue gracias a una red de resistencias como la que se muestra en la Figura 1.6a. Estas resistencias se han elegido para hacer posible que mediante una única señal, tipo diente de sierra, se consiga un movimiento secuencial (*a pasos*) de las *patas*.

Para evitar el contacto eléctrico entre las *patas* piezoeléctricas y el móvil y tener una superficie de contacto plana y lisa, se adhieren unas placas de alúminas a las piezopilas y a la superficie del móvil. Con objeto de aumentar la lubricación entre estas dos placas de alúmina, se limpian cuidadosamente dichas placas para retirar los restos orgánicos y se recubren con grafito.

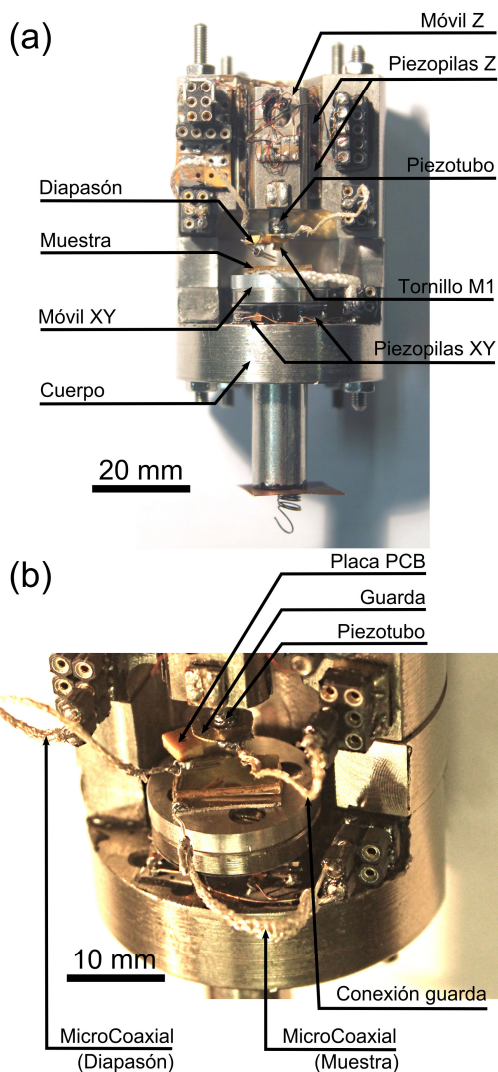


Figura 1.7: (a) Fotografía del microscopio STM/AFM implementado durante esta tesis. En ella se marcan las principales partes del microscopio. (b) Fotografía en la que se muestra con más detalle el ensamblaje del sensor de fuerzas y las conexiones eléctricas del sensor y la muestra. La base metálica a la que está pegado el diapasón (Figura 1.3) se suelda a una placa de circuito impreso. Esta placa se sujeta al piezotubo de barrido mediante un tornillo de métrica M1. Entre la placa de circuito impreso y el piezotubo se coloca un disco metálico que, al conectarse a tierra, funciona como guarda eléctrica. Los electrodos del diapasón se conectan a un amplificador de corriente a través de un cable MicroCoaxial⁴ de 0.81 mm de diámetro. El mismo tipo de conexión se emplea para conectar eléctricamente la muestra.

⁴ Fabricante: *Hirose Electric Co Ltd*. Comprado en *DigiKey.com* con número de referencia HR5007-ND.

6 Conclusiones

1

Hemos implementado un microscopio de efecto túnel y de fuerzas atómicas (STM/AFM) que permite explorar las propiedades electrónicas a escala local de cristales de espesor atómico depositados sobre superficies aislantes (Capítulo 7). Para ello hemos suplementado un microscopio de efecto túnel con un sensor de fuerzas basado en un diapasón de cuarzo piezoeléctrico.

Estos microscopios combinados STM/AFM presentan varias ventajas con respecto a microscopios STM/AFM basados en microflejes metalizados. Primero, la constante elástica de los brazos del diapasón es muy elevada, lo que evita que la punta salte al contacto durante una medida STM. Segundo, el factor de calidad Q es típicamente 10 o 100 veces mayor que el de los microflejes. Tercero, la medida de la deflexión de los brazos se realiza empleando el efecto piezoeléctrico del cuarzo, midiendo la corriente piezoeléctrica generada por la oscilación de los brazos del diapasón. Cuarto, este tipo de sensor es compatible con medidas en ultra-alto vacío, bajas temperaturas y campos magnéticos elevados.

- [Agrait'96] Agrait, N., Rubio, G. y Vieira, S. *Plastic Deformation in Nanometer Scale Contacts*. Langmuir **12**, 4505-4509 (1996).
- [Albers'08] Albers, B., Liebmann, M., *et al.* *Combined low-temperature scanning tunneling/atomic force microscope for atomic resolution imaging and site-specific force spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum. **79**, 033704 (2008).
- [Behm'90] Behm, R., García, N. y Rohrer, H. (1990). *Scanning tunneling microscopy and related methods*, Springer.
- [Besenbacher'96] Besenbacher, F. *Scanning tunnelling microscopy studies of metal surfaces*. Rep. Prog. Phys. **59**, 1737 (1996).
- [Binnig'86] Binnig, G., Quate, C. F. y Gerber, C. *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**, 930-933 (1986).
- [Binnig'82] Binnig, G. y Rohrer, H. *Scanning Tunneling Microscopy*. Helvetica Physica Acta **55**, 726-735 (1982).
- [Binnig'83] Binnig, G. y Rohrer, H. *Surface imaging by scanning tunneling microscopy*. Ultramicroscopy **11**, 157-160 (1983).
- [Blanc'96] Blanc, N., Brugger, J., *et al.* *Scanning force microscopy in the dynamic mode using microfabricated capacitive sensors*. J. Vac. Sci. Technol., B **14**, 901 (1996).
- [Chen'09] Chen, F., Qing, Q., *et al.* *Electrochemical Gate-Controlled Charge Transport in Graphene in Ionic Liquid and Aqueous Solution*. J. Am. Chem. Soc. **131**, 9908-9909 (2009).
- [Edwards'97] Edwards, H., Taylor, L., *et al.* *Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor*. J. Appl. Phys. **82**, 980 (1997).
- [García'02] García, R. y Perez, R. *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surf. Sci. Rep. **47**, 197-301 (2002).
- [Giessibl'03] Giessibl, F. *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys. **75**, 949-983 (2003).
- [Giessibl'98] Giessibl, F. J. *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3956-3958 (1998).

- [Giessibl'00a] Giessibl, F. J. *Atomic resolution on Si(111)-(7x7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork.* Appl. Phys. Lett. **76**, 1470-1472 (2000a).
- [Giessibl'00b] Giessibl, F. J., Hembacher, S., *et al.* *Subatomic features on the silicon (111)-(7x7) surface observed by atomic force microscopy.* Science **289**, 422-425 (2000b).
- [Giovannetti'08] Giovannetti, G., Khomyakov, P., *et al.* *Doping graphene with metal contacts.* Phys. Rev. Lett. **101**, 26803 (2008).
- [Hembacher'04] Hembacher, S., Giessibl, F. y Mannhart, J. *Force Microscopy with Light-Atom Probes.* Science **305**, 380 (2004).
- [Hoogenboom'05] Hoogenboom, B., Frederix, P., *et al.* *A Fabry-Perot interferometer for micrometer-sized cantilevers.* Appl. Phys. Lett. **86**, 074101 (2005).
- [Huard'08] Huard, B., Stander, N., *et al.* *Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene.* Phys. Rev. B **78**, 121402 (2008).
- [Itoh'93] Itoh, T. y Suga, T. *Development of a force sensor for atomic force microscopy using piezoelectric thin films.* Nanotechnology **4**, 218 (1993).
- [Kageshima'02] Kageshima, M., Jensenius, H., *et al.* *Noncontact atomic force microscopy in liquid environment with quartz tuning fork and carbon nanotube probe.* Appl. Surf. Sci. **188**, 440-444 (2002).
- [Karrai'95] Karrai, K. y Grober, R. D. *Piezoelectric tip-sample distance control for near-field optical microscopes.* Appl. Phys. Lett. **66**, 1842-1844 (1995).
- [le Sueur'08] le Sueur, H., Joyez, P., *et al.* *Phase Controlled Superconducting Proximity Effect Probed by Tunneling Spectroscopy.* Phys. Rev. Lett. **100**, 197002 (2008).
- [Liljeroth'07] Liljeroth, P., Repp, J. y Meyer, G. *Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules.* Science **317**, 1203 (2007).
- [Manalis'96] Manalis, S., Minne, S. y Quate, C. *Atomic force microscopy for high speed imaging using cantilevers with an integrated actuator and sensor.* Appl. Phys. Lett. **68**, 871 (1996).

- [**Moser'09**] Moser, J., Verdaguer, A., *et al.* *The environment of graphene probed by electrostatic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **92**, 123507 (2009).
- [**Neddermeyer'96**] Neddermeyer, H. *Scanning tunnelling microscopy of semiconductor surfaces*. Rep. Prog. Phys. **59**, 701 (1996).
- [**Pan'99**] Pan, S., Hudson, E. y Davis, J. *He refrigerator based very low temperature scanning tunneling microscope*. Rev. Sci. Instrum. **70**, 1459 (1999).
- [**Ran'09**] Ran, Q., Gao, M., *et al.* *First-principles investigation on bonding formation and electronic structure of metal-graphene contacts*. Appl. Phys. Lett. **94**, 103511 (2009).
- [**Riquelme'08**] Riquelme, J. J. (2008). Propiedades mecánicas y transporte electrónico en nanoestructuras metálicas a bajas temperaturas. Física de la Materia Condensada. Madrid, Universidad Autónoma de Madrid.
- [**Rubio-Bollinger'01**] Rubio-Bollinger, G., Bahn, S., *et al.* *Mechanical properties and formation mechanisms of a wire of single gold atoms*. Phys. Rev. Lett. **87**, 26101 (2001).
- [**Rubio-Bollinger'04**] Rubio-Bollinger, G., Joyez, P. y Agraït, N. *Metallic Adhesion in Atomic-Size Junctions*. Phys. Rev. Lett. **93**, 116803 (2004).
- [**Rubio'96**] Rubio, G., Agraït, N. y Vieira, S. *Atomic-sized metallic contacts: mechanical properties and electronic transport*. Phys. Rev. Lett. **76**, 2302-2305 (1996).
- [**Senzier'07**] Senzier, J., Luo, P. y Courtois, H. *Combined scanning force microscopy and scanning tunneling spectroscopy of an electronic nanocircuit at very low temperature*. Appl. Phys. Lett. **90**, 043114 (2007).
- [**Seo'08**] Seo, Y. y Jhe, W. *Atomic force microscopy and spectroscopy*. Rep. Prog. Phys. **71** (2008).
- [**Smit'07**] Smit, R. H., Grande, R., *et al.* *A low temperature scanning tunneling microscope for electronic and force spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 113705 (2007).
- [**Tansock'92**] Tansock, J. y Williams, C. *Force measurement with a piezoelectric cantilever in a scanning force microscope*. Ultramicroscopy **42**, 1464-1469 (1992).

[**Ternes'08**] Ternes, M., Lutz, C., *et al.* *The Force Needed to Move an Atom on a Surface*. Science **319**, 1066 (2008).

[**Thaysen'00**] Thaysen, J., Boisen, A., *et al.* *Atomic force microscopy probe with piezoresistive read-out and a highly symmetrical Wheatstone bridge arrangement*. Sensors and Actuators A: Physical **83**, 47-53 (2000).

[**Valkering'05**] Valkering, A., Mares, A., *et al.* *A force sensor for atomic point contacts*. Review of Scientific Instruments **76**, 103903 (2005).

[**Van de Leemput'92**] Van de Leemput, L. y Van Kempen, H. *Scanning tunnelling microscopy*. Rep. Prog. Phys. **55**, 1165-1240 (1992).

ANÁLISIS DE LA DINÁMICA DE SENSORES DE FUERZA BASADOS EN DIAPASONES DE CUARZO

Los sensores de fuerza con geometría de diapasón se caracterizan por presentar un alto factor de calidad, haciendo posible medidas de alta precisión de gradientes de fuerza y disipación. Para determinar el gradiente de fuerza o la disipación a partir de características mecánicas del sensor, como la frecuencia de resonancia o el factor de calidad, es necesario estudiar la dinámica de estos sensores. Hasta la fecha se ha empleado habitualmente el modelo de oscilador armónico simple para interpretar la dinámica de estos sensores de fuerza con geometría de diapasón. Sin embargo, la dinámica que hemos observado experimentalmente no se puede reproducir mediante este modelo. Además, se mostrará que el empleo del modelo de oscilador armónico simple puede acarrear un error de más de un 100% en la determinación del gradiente de fuerza.

En este capítulo hemos estudiado de modo sistemático la dinámica de sensores de fuerza con geometría de diapasón. Se ha encontrado que la dinámica observada experimentalmente se puede reproducir con precisión mediante un modelo mecánico simplificado de dos osciladores armónicos acoplados. Hemos desarrollado varios métodos para determinar la constante elástica efectiva de estos sensores que relaciona el cambio en la frecuencia de resonancia con el gradiente de fuerza. También hemos estudiado los cambios producidos en la dinámica de los diapasones por los gradientes de fuerza típicamente presentes en medidas de

microscopia de sonda próxima. Se obtiene un resultado remarcable, el gradiente de fuerza induce un desequilibrio que cambia el factor de calidad del diapason incluso para el caso de interacciones punta-muestra puramente elásticas. Además, para medidas de alta precisión del gradiente de fuerza la relación entre el cambio en la frecuencia de resonancia y el gradiente de fuerza no puede considerarse simplemente lineal. Incluso para gradientes de fuerza moderados, como los presentes habitualmente en microscopía de fuerzas atómicas, se debe tener en cuenta un término de segundo orden.

1 Introducción

Los diapasones de cuarzo miniaturizados son cristales resonadores que se emplean como base de tiempos en las industrias electrónica y relojera. Estos diapasones de cuarzo han sido modificados para ser usados como sensores de fuerza en microscopía de sonda próxima [Karrai'95] al fijar una punta afilada en el extremo de uno de sus brazos.

Estos sensores de fuerza presentan varias ventajas con respecto a los sensores de fuerza convencionales, basados en flejes microfabricados, tales como la lectura piezoeléctrica de la deflexión, un mayor factor de calidad y una mayor rigidez que evita que la punta salte al contacto con la muestra. Estas características han hecho posible lograr imágenes con resolución atómica [Giessibl'00, Albers'08] y alta sensibilidad en la medida de fuerzas a escala atómica [Rubio-Bollinger'04, Valkering'05]. Además, estos sensores pueden ser usados en entornos como ultra-alto vacío, bajas temperaturas y altos campos magnéticos.

Debido al alto factor de calidad y rigidez de los sensores basados en diapasones de cuarzo, resulta conveniente emplear el modo de frecuencia modulada (FM-AFM) [Albrecht'91] en microscopios basados en estos sensores de fuerza [Edwards'97]. En este modo de funcionamiento el diapason se excita a su frecuencia de resonancia mediante un circuito *phase locked loop* (PLL) y se miden los cambios en la frecuencia de resonancia. Este cambio en la frecuencia de resonancia está relacionado con el gradiente de fuerza que actúa entre punta y muestra.

Aunque el uso de sensores basados en diapasones de cuarzo en modo FM-AFM ha madurado lo suficiente, sigue resultando difícil obtener cuantitativamente el gradiente de fuerza punta-muestra de la medida del cambio en la frecuencia de resonancia. El motivo es que el formalismo desarrollado para flejes no es estrictamente válido para sensores con geometría de diapasón [Giessibl'01]. Aunque esto se puede solucionar empleando sensores tipo *qPlus* [Giessibl'98], cuya dinámica es como la de un fleje convencional, existen aplicaciones en las que un sensor con geometría de diapasón puede ser más apropiado por su ultra-alto factor de calidad. Por tanto, es necesario estudiar la dinámica de estos sensores de fuerzas para poder relacionar el gradiente de fuerza punta-muestra con el cambio de su frecuencia de resonancia.

En este contexto, hemos realizado un estudio sistemático de la dinámica de sensores de fuerzas con geometría de diapasón. La dinámica observada experimentalmente puede reproducirse mediante un modelo mecánico simplificado de dos osciladores armónicos acoplados. En los siguientes apartados se describirán tanto las medidas de la dinámica de diapasones como el modelo mecánico simplificado empleado para interpretar los resultados experimentales.

2 Medida de la amplitud de oscilación

Para poder determinar con precisión la amplitud de oscilación de la punta durante una medida de AFM es necesario conocer la relación entre la corriente piezoeléctrica y la amplitud de oscilación de los brazos del diapasón. Nótese que la determinación de la amplitud de oscilación es necesaria para operar el microscopio en modo de modulación de amplitud (AM-AFM), para determinar la disipación punta-muestra o para saber si se está operando el AFM en el régimen de gran amplitud o en el de pequeña amplitud. A continuación se describen dos métodos para calibrar la oscilación de amplitud de diapasones de cuarzo.

2.1 Linealidad amplitud/voltaje del diapasón

Los actuadores basados en monocristales piezoeléctricos, como los diapasones de cuarzo, tienen unas características cercanas a las de un transductor ideal (véase el Apéndice A). Presentan una dependencia muy baja de sus propiedades

piezoeléctricas con la temperatura [Rubio-Bollinger'04], no envejecen, y su respuesta desplazamiento/voltaje es lineal y sin histéresis ni fluencia [Hayashi'08].

Gracias a esta alta linealidad desplazamiento/voltaje es posible obtener la relación amplitud de oscilación vs. corriente para amplitudes de oscilación detectables con un microscopio óptico y emplear esta calibración incluso para amplitudes submicrométricas. La Figura 2.1 muestra una medida de la amplitud de la corriente piezoeléctrica del diapasón en función de la amplitud del voltaje de oscilación aplicado entre sus electrodos. La relación entre ambas magnitudes es marcadamente lineal en más de cuatro órdenes de magnitud. La zona sombreada de la figura se corresponde con la región en la que la amplitud de oscilación es detectable por microscopía óptica. Por tanto, es posible calibrar la relación amplitud/corriente mediante un microscopio óptico y extrapolar esta calibración para amplitudes de oscilación en el rango de los nanómetros.

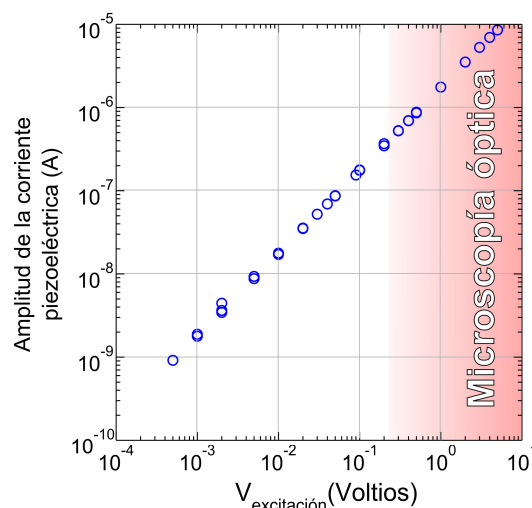


Figura 2.1: Relación entre la amplitud de la corriente piezoeléctrica del diapasón y la amplitud del voltaje de excitación aplicado entre sus electrodos. La relación se mantiene lineal en más de cuatro órdenes de magnitud. Se ha observado que para corrientes mayores de 0.5 μ A la amplitud de oscilación de los brazos es detectable por medio de un microscopio óptico.

2.2 Medida de la amplitud de oscilación mediante microscopía óptica

El montaje experimental que hemos desarrollado para determinar la relación entre la amplitud de oscilación y la corriente piezoeléctrica de sensores con geometría de diapasón se muestra en la Figura 2.2a. Un diapasón se excita mecáni-

camente mediante un agitador piezoeléctrico mientras se inspecciona bajo un microscopio óptico Nikon Eclipse LV-100 (véanse los Capítulos 4 y 4 para más detalle sobre el microscopio y la calibración de las micrografías). La combinación de excitación mecánica e inspección óptica permite también la medida del modo en el que los brazos del diapasón oscilan en fase. Nótese que el diseño de los electrodos de los diapasones comerciales no posibilita excitar o detectar ese modo piezoeléctricamente. Durante la inspección óptica, la corriente piezoeléctrica del diapasón se amplifica con un convertidor de corriente a voltaje y se detecta en fase mediante un amplificador *lock-in* SR830 DSP *Stanford Research*.

2

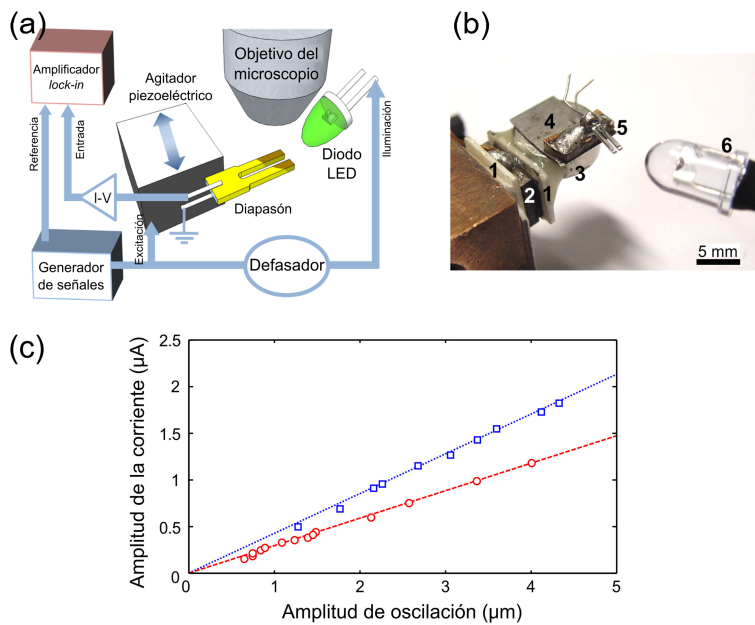


Figura 2.2: (a) Montaje experimental para la medida de la amplitud de oscilación. (b) Fotografía del montaje experimental: (1) Láminas de alúmina, (2) agitador piezoeléctrico, (3) imán, (4) soporte de acero para el diapasón, (5) diapasón y (6) diodo LED de alta intensidad. Este montaje se adapta bajo un objetivo de gran distancia de trabajo de un microscopio óptico Nikon Eclipse LV-100. (c) Medida de la amplitud de la corriente piezoeléctrica frente a la amplitud de oscilación para dos diapasones distintos¹ TF-A (círculos) y TF-B (cuadrados). Ambas magnitudes son proporcionales.

¹ Los diapasones han sido comprados en Digikey con los números de serie: SE3301-ND y SER3203-ND respectivamente. Fabricante: *Epson Toyocom*.

2.3 Detección en fase de la oscilación: iluminación estroboscópica

2

Cuando los brazos del diapasón están oscilando, la imagen de microscopía óptica que se obtiene presenta los bordes de los brazos difuminados (Figura 2.3b-c). La amplitud de oscilación de los brazos del diapasón se puede determinar midiendo la zona difuminada en el extremo de uno de los brazos (Figura 2.3d). Este método, sin embargo, no permite medir con precisión amplitudes de oscilación por debajo de $2\text{ }\mu\text{m}$.

Al iluminar el diapasón con un *light emitting diode* (LED) modulado a la frecuencia del agitador se dispone de un sistema de detección en fase del movimiento, es decir, iluminación estroboscópica. Si la fase entre la iluminación y la excitación se desplaza, es posible explorar todo el movimiento del auto-modo. Los modos en los que los brazos oscilan en-fase y en anti-fase se pueden distinguir fácilmente por este procedimiento. Es más, cuando el LED se excita a una frecuencia ligeramente distinta de la frecuencia de excitación, la imagen de microscopía óptica resultante es la oscilación del diapasón con una frecuencia aparente igual a la resta de las frecuencias de iluminación y de excitación. Esto permite filmar el movimiento del diapasón con una cámara digital convencional².

Para medir la amplitud de oscilación por microscopía óptica es conveniente iluminar el diapasón al doble de la frecuencia de excitación. De este modo la imagen de microscopía óptica resultante es la superposición de dos instantes de la oscilación desfasados 180° . Ajustando el desfase entre la iluminación y la excitación, se puede obtener una imagen que es la superposición de los dos puntos de retorno de la oscilación de los brazos (Figura 2.3e-f). Las imperfecciones del cuarzo, que se muestran como puntos en la imagen estática, se muestran como pares de puntos cuando el diapasón oscila y se ilumina estroboscópicamente al doble de la frecuencia de excitación (Figura 2.3g). La amplitud de oscilación se determina midiendo la distancia entre estos pares de puntos.

La Figura 2.2c muestra la medida de la amplitud de oscilación frente a la amplitud de la corriente piezoeléctrica para dos diapasones distintos. Como se

² <http://iopscience.iop.org/0957-4484/20/21/215502/media>
<http://sites.google.com/site/andrescastellanosgomez/research/combined-stm-afm>

aprecia en la figura, amplitudes de oscilación tan pequeñas como $0.5 \mu\text{m}$ son detectables mediante esta técnica. Mediante la iluminación estroboscópica se puede lograr un incremento de hasta un 20 % en la precisión de la medida de la amplitud de oscilación. Además, amplitudes menores de $2 \mu\text{m}$ son difícilmente detectables con iluminación normal.

2

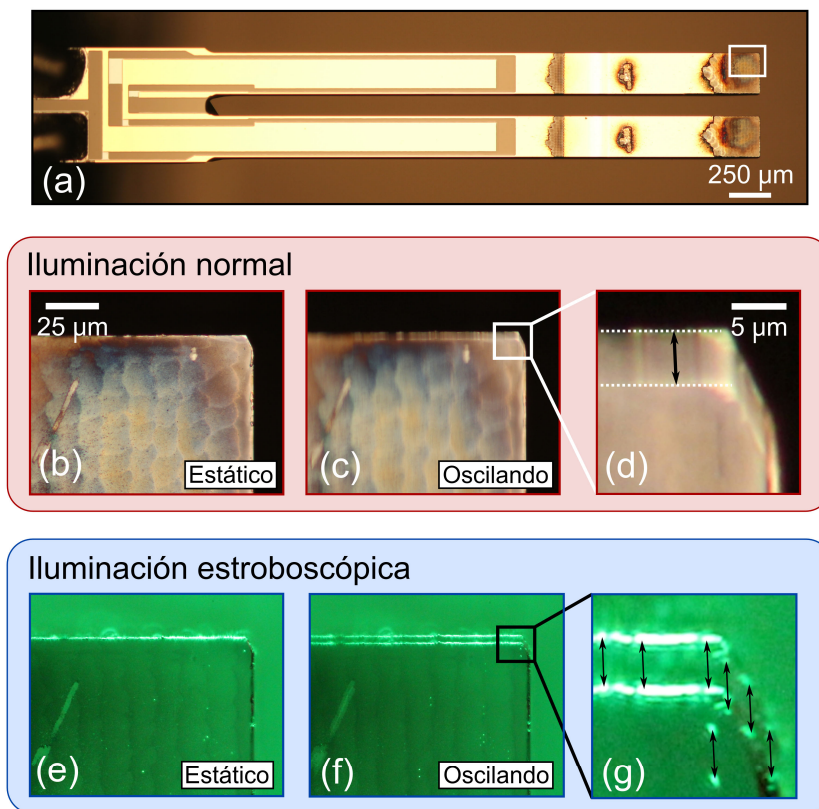


Figura 2.3: (a) Micrografía óptica de un diapasón de cuarzo TF-A. El recuadro blanco en el extremo de uno de sus brazos marca la zona en la que se han adquirido las micrografías mostradas en los paneles (b-c) y (e-f). (b) Micrografía del extremo de un brazo del diapasón, sin oscilación, bajo iluminación normal. (c) Micrografía de la misma zona que en (b) pero con el diapasón oscilando con una amplitud de unos $6 \mu\text{m}_{pp}$. (d) Detalle de la zona marcada con un cuadrado blanco en (c). (e-g) Igual que (c-d) pero con iluminación estroboscópica al doble de la frecuencia de excitación.

Este método para relacionar la amplitud de oscilación con la corriente piezoeléctrica del diapasón tiene ciertas ventajas con respecto a otros métodos desarrollados recientemente. Por ejemplo, en el método desarrollado por Qin *et al.* [Qin'07] es preciso emplear un interferómetro óptico de alta resolución. En otros métodos es incluso necesario que el diapasón esté montado en un microscopio de sonda próxima [Qin'06, Simon'07]. Estos últimos métodos son difíciles de aplicar a diapasones que se van a emplear como sensores de fuerza en otro tipo de aplicaciones distintas de la microscopía. El método que hemos propuesto durante esta tesis es incluso aplicable a sensores que no van a ser empleados en microscopios de sonda próxima y el montaje experimental requiere instrumentación de uso muy extendido en laboratorios.

3 Modelo de osciladores acoplados

Los sensores basados en diapasones de cuarzo han sido modelizados de forma extensa en la literatura como osciladores armónicos simples [Karrai'95, Rensen'99, Grober'00, Seo'05]. Sin embargo, hemos encontrado que la dinámica observada experimentalmente no se puede reproducir mediante un modelo de oscilador armónico simple. La razón es que los diapasones de cuarzo se comportan como un par de flejes acoplados y por tanto su dinámica está fuertemente influida por su acoplamiento.

Los brazos del diapasón se pueden modelizar como dos osciladores armónicos (1 y 2) con masa efectiva m y constante elástica k . El acoplamiento entre los brazos se modeliza mediante un muelle con constante elástica efectiva k_{ac} . El movimiento de las masas 1 y 2 (x_1 y x_2) representa la deflexión de los extremos de los brazos 1 y 2 del diapasón. Las ecuaciones de movimiento son

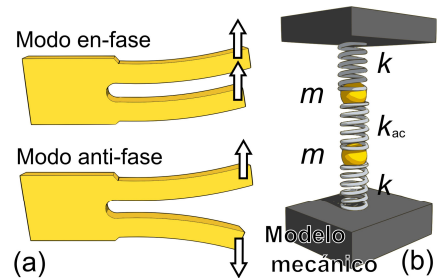


Figura 2.4: (a) Ilustración de los modos en-fase y anti-fase de un diapasón. (b) Diagrama del modelo de osciladores acoplados para el caso particular de un diapasón con dos brazos idénticos ($\alpha = 1$ y $\beta = 1$).

$$\left. \begin{aligned} \alpha m \ddot{x}_1 + \beta k \cdot x_1 + k_{ac} (x_1 - x_2) &= 0 \\ m \ddot{x}_2 + k \cdot x_2 + k_{ac} (x_2 - x_1) &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (2.1)$$

donde el parámetro $\alpha = 1 + \Delta m/m$ tiene en cuenta el cambio de masa Δm que sufre el brazo 1 al añadir la punta y el parámetro $\beta = 1 + (\partial F/\partial z)/k$ tiene en cuenta el efecto de una gradiente de fuerza $(\partial F/\partial z)$ actuando en la punta del sensor.

2

3.1 Automodos del diapasón

Hay dos automodos que son solución del sistema de ecuaciones (2.1): uno en el que ambas masas oscilan en fase y otro en el que las masas oscilan en anti-fase (modos en-fase y anti-fase de aquí en adelante). Las autofrecuencias de los modos en-fase y anti-fase (ω_1 y ω_2 respectivamente) se pueden obtener resolviendo el problema de autovalores de la expresión (2.1) empleando una solución particular de oscilación armónica:

$$\omega_{2,1}^2 = \frac{1}{4\alpha} \left\{ \Omega \pm \sqrt{\Omega^2 - 8\alpha\omega_{10}^2 [\omega_{10}^2 (\beta - 1) + \omega_{20}^2 (\beta + 1)]} \right\}, \quad (2.2)$$

con $\Omega = [\omega_{10}^2 \cdot (\alpha + 2\beta - 1) + \omega_{20}^2 \cdot (\alpha + 1)]$. Los términos ω_{10} y ω_{20} son las autofrecuencias de los modos en-fase y anti-fase en el caso de un diapasón perfectamente equilibrado ($\alpha = 1$ y $\beta = 1$). Nótese que el signo + (-) de la expresión (2.2) se corresponde con el modo anti-fase (en-fase) de oscilación. Estas autofrecuencias se pueden expresar en términos de la constante elástica de un brazo (k), la masa efectiva de un brazo (m) y de la constante elástica del acoplamiento entre los brazos (k_{ac}):

$$\begin{aligned} \omega_{10} &= 2\pi f_{10} = \sqrt{\frac{k}{m}} \\ \omega_{20} &= 2\pi f_{20} = \sqrt{\frac{k + 2k_{ac}}{m}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Usando la expresión (2.3), la constante elástica del acoplamiento k_{ac} se puede expresar en términos de la constante elástica efectiva de un brazo (k) y de las autofrecuencias del sistema de dos osciladores idénticos acoplados (ω_{10} y ω_{20})

$$k_{ac} = \frac{k}{2} \cdot \left[\left(\frac{\omega_{20}}{\omega_{10}} \right)^2 - 1 \right]. \quad (2.4)$$

De la expresión (2.4) se deduce que cuanto mayor sea la constante elástica del acoplamiento, mayor será la diferencia entre las frecuencias de los modos anti-fase y en-fase. Por tanto, un modo muy sencillo de estimar la constante de acoplamiento entre los brazos es medir las frecuencias de los modos en-fase y anti-fase cuando el diapasón está equilibrado (sin añadirle masa ni aplicarle un gradiente de fuerza).

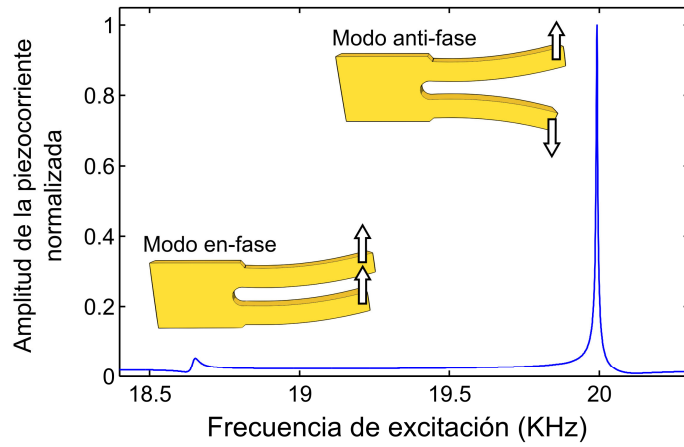


Figura 2.5: Espectro de resonancia de un diapasón TF-A (*Epson Toyocom C-2 Series 20 KHz*) obtenido al medir la amplitud de la corriente piezoeléctrica mientras el diapasón es excitado mecánicamente con un agitador piezoeléctrico. Hemos empleado microscopía óptica con iluminación estroboscópica para comprobar que los picos medidos se corresponden con las resonancias de los modos en-fase y anti-fase.

Para determinar las frecuencias de los dos automodos se puede emplear la microscopía óptica mientras se excita el diapasón mecánicamente con un piezo agitador (Sección 2.3). Sorprendentemente, a pesar de que la configuración de los electrodos en diapasones comerciales está diseñada para anular la corriente piezoeléctrica proveniente del modo en-fase, en la práctica, la frecuencia de los modos en-fase y anti-fase se puede determinar por medidas eléctricas [Castellanos-Gomez'09, Castellanos-Gomez'11]. Esto es debido a pequeñas imperfecciones en el diseño de los electrodos durante la fabricación de los diapasones. Nótese que el

diseño de los electrodos también dificulta la excitación del modo en-fase aplicando un voltaje a los electrodos del diapasón. Por tanto, para conseguir una corriente apreciable del modo en-fase es necesario emplear excitación mecánica con un agitador piezoeléctrico.

3.2 Efecto de un pequeño desequilibrio de masa y gradiente de fuerza en la dinámica del diapasón

2

Un resultado interesante del modelo es que el cambio en la oscilación del diapasón que produce una masa Δm en el brazo 1 es equivalente, a primer orden, a un gradiente de fuerza negativo ($\partial F / \partial z$) actuando en dicho brazo. Esta relación cobra una expresión analítica muy sencilla para el caso de un diapasón, inicialmente equilibrado, al que se desequilibra con una masa Δm y un gradiente $\partial F / \partial z$ en el brazo 1. La expresión (2.2) se puede simplificar bajo la suposición que $\alpha \rightarrow 1$ y $\beta \rightarrow 1$,

$$\begin{aligned}\omega_1^2 &\simeq \omega_{10}^2 \cdot \left(1 + \frac{\partial F / \partial z}{2k} - \frac{\Delta m}{2m} + \dots \right) \\ \omega_2^2 &\simeq \omega_{20}^2 \cdot \left[1 + \left(\frac{\omega_{10}}{\omega_{20}} \right)^2 \cdot \frac{\partial F / \partial z}{2k} - \frac{\Delta m}{2m} + \dots \right]\end{aligned}\quad (2.5)$$

Usando $\sqrt{1+ax+by} \xrightarrow[x \rightarrow 0]{y \rightarrow 0} 1 + \frac{a}{2}x + \frac{b}{2}y + \dots$ en la expresión anterior obtenemos:

$$\begin{aligned}\frac{\omega_1}{\omega_{10}} &\simeq \sqrt{1 + \frac{\partial F / \partial z}{2k} - \frac{\Delta m}{2m} + \dots} \simeq 1 + \frac{\partial F / \partial z}{4k} - \frac{\Delta m}{4m} + \dots \\ \frac{\omega_2}{\omega_{20}} &\simeq \sqrt{1 + \left(\frac{\omega_{10}}{\omega_{20}} \right)^2 \cdot \frac{\partial F / \partial z}{2k} - \frac{\Delta m}{2m} + \dots} \simeq 1 + \left(\frac{\omega_{10}}{\omega_{20}} \right)^2 \cdot \frac{\partial F / \partial z}{4k} - \frac{\Delta m}{4m} + \dots\end{aligned}\quad (2.6)$$

Por tanto, el cambio en la dinámica del modo anti-fase producido por una masa Δm es equivalente al cambio producido por un cierto gradiente de fuerza $\partial F / \partial z$:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = - \left(\frac{\omega_{20}}{\omega_{10}} \right)^2 \frac{k}{m} \cdot \Delta m = -\omega_{20}^2 \cdot \Delta m \cdot \quad (2.7)$$

Esta relación entre el gradiente de fuerza y el incremento de masa en un brazo del diapasón tiene dos consecuencias importantes. La primera es que se puede emplear un gradiente de fuerza positivo actuando en el brazo 1 del diapasón para reequilibrar el diapasón tras haberle colocado la punta al brazo 1. Una estrategia similar se ha empleado en otros trabajos con la diferencia de que en ellos se propone incrementar la rigidez del brazo del diapasón que está cargado con la punta [Shelimov'00, le Sueur'08]. La segunda consecuencia es que la respuesta del diapasón al cambio de masa de una pata se puede usar para validar el modelo de osciladores acoplados. Nótese que aplicar un gradiente de fuerza bien definido sobre un brazo del diapasón resulta un reto experimental mientras que añadir masas de prueba en el extremo de uno de los brazos se puede realizar de modo rutinario [Cleveland'93].

3.3 Validez del modelo de osciladores acoplados

Para comprobar la validez del modelo de osciladores acoplados, hemos estudiado el cambio en la dinámica de varios diapasones TF-A al añadir pequeñas masas de prueba³ en el extremo de uno de sus brazos. Las masas de prueba se adhieren de forma natural al brazo debido a la presencia de una pequeña capa de colofonio⁴ que cubre las micro-esferas. Hemos encontrado innecesario soldar las masas a los electrodos del diapasón porque tanto la frecuencia de resonancia como el factor de calidad Q de los diapasones no cambia apreciablemente tras soldar las masas. Además, las masas de prueba se pueden retirar tras esta medida.

Una vez que la esfericidad de las partículas se ha comprobado mediante microscopía óptica, su masa se puede determinar midiendo su diámetro y usando la densidad del material tal y como se hizo en la referencia [Cleveland'93]. Estimamos que el colofonio incrementa la masa de prueba en menos de un 1% y por tanto la podremos ignorar. Empleando un objetivo 50× de gran distancia de tra-

³ Esferas de estaño/plata de 15-45 μm de diámetro extraídas de la pasta de soldadura *SN62 MP218 solder paste*.

⁴ Solder flux.

bajo podemos determinar la masa añadida en el extremo del brazo con una incertidumbre menor al 10% (véase la Figura 2.6c).

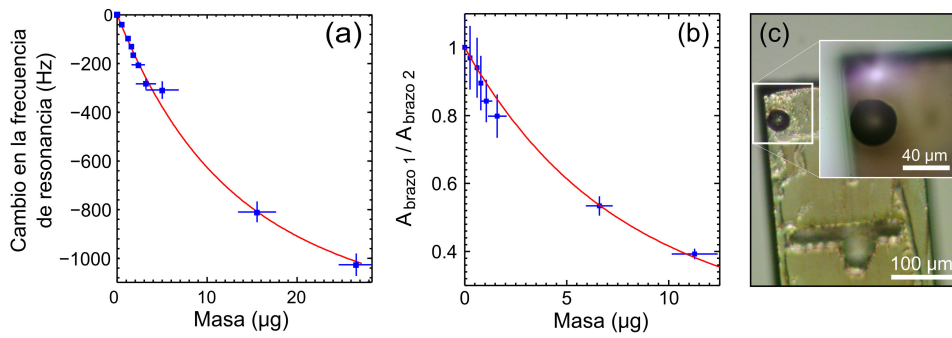


Figura 2.6: (a) Cambio de la frecuencia de resonancia de un diapasón TF-A en función de la masa añadida en el extremo de uno de sus brazos. (b) Cociente entre la amplitud de oscilación de los brazos de otro diapasón TF-A vs. la masa añadida en el extremo de uno de sus brazos. (a) y (b) Las líneas sólidas representan el resultado de resolver numéricamente el sistema de ecuaciones de movimiento de los osciladores armónicos acoplados. (c) Micrografía óptica del extremo de un brazo de un diapasón TF-A con una microesfera de 38 μm de diámetro.

La Figura 2.6a muestra el cambio en la frecuencia de resonancia que experimenta un diapasón TF-A cuando se añaden varias microesferas en el extremo de uno de sus brazos. En la Figura 2.6b se ha representado el cociente entre las amplitudes de los brazos, medido para otro TF-A distinto, en función de la masa añadida en el extremo de uno de sus brazos. En la Figura también se ha incluido el resultado obtenido al resolver numéricamente el problema de autovalores (2.1) (líneas sólidas). Cabe notar que para resolver este sistema de ecuaciones no se emplean parámetros de ajuste. Los únicos parámetros necesarios son las autofrecuencias ω_{10} y ω_{20} , que se determinan experimentalmente (Figura 2.5), y el valor de la constante elástica k y la masa efectiva m de un brazo del diapasón, que se determinan a partir de la geometría del diapasón. El acuerdo entre los datos experimentales y los valores calculados con el modelo de osciladores acoplados es notable, lo cual sirve como justificación de la validez del modelo para reproducir la dinámica de diapasones de cuarzo.

4 Determinación de la masa de la punta

2

La punta misma del sensor cambia la dinámica del diapasón de cuarzo. Resulta interesante que la relación entre el cambio de la frecuencia de resonancia y el desequilibrio por masa añadida se puede emplear para estimar con precisión la masa de la punta con la que se suplementa los diapasones para ser usados en microscopía de sonda próxima.

Si se considera un diapasón cuyo brazo 1 está desequilibrado por una masa ($\alpha = 1 + \Delta m/m$) y que no hay ningún gradiente de fuerza ($\beta = 1$), la expresión (2.2) puede escribirse como

$$\omega_{2,1}^2 \approx \frac{1}{4\alpha} \left(A \pm \sqrt{A^2 - 16\alpha\omega_{10}^2\omega_{20}^2} \right). \quad (2.8)$$

Con A dado por

$$A = (\alpha + 1) \cdot (\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2). \quad (2.9)$$

Despejando α en la ecuación (2.8) y usando $\alpha = 1 + \Delta m/m$, la relación entre el incremento de masa debido a la punta y el cambio en la frecuencia de resonancia es:

$$\frac{\Delta m}{m} = 2 \left[\frac{(\omega_2^2 - \omega_{10}^2)(\omega_2^2 - \omega_{20}^2)}{\omega_2^2 (\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 - 2\omega_2^2)} \right]. \quad (2.10)$$

Por tanto, el cociente entre la masa añadida y la masa del brazo depende únicamente de las autofrecuencias del diapasón equilibrado (ω_{10} y ω_{20}) y de la autofrecuencia del modo anti-fase tras añadir la masa ω_2 .

5 Determinación de la constante elástica efectiva

En los siguientes apartados se muestran las medidas de la constante elástica efectiva k_{ef} de sensores basados en diapasones de cuarzo empleando tres métodos distintos, desarrollados durante esta tesis.

5.1 Calibración mediante el modelo mecánico

Si consideramos que el diapason está inicialmente equilibrado ($\alpha = 1$ y $\beta = 1$) y que se aplica un pequeño gradiente de fuerza ($\beta \rightarrow 1$), la relación entre el gradiente de fuerza aplicado y el cambio en la frecuencia de resonancia puede obtenerse, a primer orden, de la expresión (2.6)

$$\begin{aligned} \frac{\omega_1 - \omega_{10}}{\omega_{10}} &\simeq \frac{\partial F / \partial z}{4k} + \dots \\ \frac{\omega_2 - \omega_{20}}{\omega_{20}} &\simeq \left(\frac{\omega_{10}}{\omega_{20}} \right)^2 \cdot \frac{\partial F / \partial z}{4k} + \dots \end{aligned} \quad (2.11)$$

De la expresión (2.11) se aprecia que la relación entre el cambio de frecuencia de los modos en-fase y anti-fase con el gradiente de fuerza es similar a la obtenida para un oscilador armónico pero con unas constantes elásticas efectivas:

$$\begin{aligned} k_{\text{ef},1} &= 2k \\ k_{\text{ef},2} &= 2k \left(\frac{\omega_{20}}{\omega_{10}} \right)^2 = 2(k + 2k_{\text{ac}}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

La constante elástica efectiva k_{ef} del modo anti-fase es mayor que la del modo en-fase. Esto es esperable puesto que durante la oscilación del modo anti-fase se deforma el muelle del acoplamiento entre los brazos, haciendo que los brazos sean, de modo efectivo, más duros. Esto es una consecuencia importante puesto que los sensores de fuerzas con geometría de diapason emplean el modo anti-fase para la detección, debido a que los electrodos están optimizados para recoger la corriente piezoeléctrica de este modo.

Según la expresión (2.12), para determinar la constante elástica efectiva del modo anti-fase, y con ello la relación entre el cambio en frecuencia y el gradiente de fuerza, basta con medir las autofrecuencias ω_{10} y ω_{20} y conocer la constante elástica de un brazo k . Las autofrecuencias se pueden medir por microscopía óptica (Sección 2.3) o mediante una medida eléctrica (Figura 2.5). La constante elástica k puede calcularse usando la fórmula para flejes de sección rectangular $k = 0.25 \cdot EW(TL^{-1})^3$ con E el módulo de Young del cuarzo (78.7 GPa), T el espesor, W la anchura y L la longitud del brazo del diapasón. Para determinar las dimensiones de los brazos de los diapasones con precisión hemos empleado microscopía óptica de alta resolución.

La principal fuente de error de este método de calibración se debe a la fuerte dependencia de la constante elástica k con las dimensiones geométricas de los brazos. Los diapasones disponibles comercialmente tienen brazos cuya forma no es exactamente la de un fleje de sección rectangular. Por tanto, la precisión de este método se puede mejorar empleando un procedimiento para determinar la constante elástica de los brazos k independiente de las dimensiones del diapasón.

Tabla 2.1: Autofrecuencias y dimensiones geométricas medidas para un diapasón TF-A y un diapasón TF-B. La constante elástica de un brazo k se ha calculado a partir de las dimensiones geométricas del brazo. Las constantes elásticas del acoplamiento k_{ac} y efectiva k_{ef} se han obtenido empleando la expresión (2.12).

	TF-A	TF-B
f_{10} (Hz)	18255	27800
f_{20} (Hz)	20000	32766
L (μm)	3200 ± 30	2500 ± 30
T (μm)	235 ± 2	235 ± 2
W (μm)	125 ± 2	100 ± 2
k (N/m)	974 ± 40	1634 ± 79
k_{ac} (N/m)	98 ± 4	318 ± 15
k_{ef} (N/m)	2338 ± 96	4540 ± 220

La Tabla 2.1 resume los parámetros más relevantes en la dinámica de los diapasones TF-A y TF-B. De los valores medidos se pueden extraer dos resultados

interesantes. Primero, bajo la aproximación de oscilador armónico simple ($k_{\text{ef}} \approx k$), comúnmente empleada [Karrai'95, Rensen'99, Grober'00, Seo'05], la constante elástica efectiva k_{ef} se infravalora en un 140-180%. Segundo, si no se tiene en cuenta la constante elástica del acoplamiento k_{ac} , aproximación de osciladores débilmente acoplados ($k_{\text{ef}} \approx 2k$) [Grober'00, Rychen'00], la constante elástica efectiva k_{ef} se infravalora en un 20-35%. Por tanto, las aproximaciones de oscilador simple u osciladores débilmente acoplados no reproducen la dinámica de los diapasones disponibles comercialmente. Sin embargo, hemos visto que un modelo simplificado de osciladores armónicos acoplados sí es capaz de describir la dinámica observada experimentalmente.

Hasta ahora se han mostrado los resultados para diapasones que están inicialmente equilibrados y se desequilibran por la acción de un pequeño gradiente de fuerza. Este caso no incluye, por ejemplo, diapasones de cuarzo a los que se ha añadido una punta para emplearse en microscopía de sonda próxima. Sin embargo, el método descrito anteriormente se puede extender fácilmente al caso de diapasones desequilibrados por una masa Δm ($\alpha > 1$) y por un pequeño gradiente de fuerza ($\beta = 1 + \partial F / \partial z \cdot k^{-1} \rightarrow 1$). La expresión (2.2) se puede desarrollar en serie de Taylor como

$$\omega_{2,1}^2 \approx \frac{1}{4\alpha} (A \pm B) \mp (\beta - 1) \cdot (C \mp B) \cdot \frac{\omega_{10}^2}{2\alpha B} + \dots \quad (2.13)$$

Con

$$\begin{aligned} A &= (\alpha + 1) \cdot (\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2) \\ B &= \sqrt{A^2 - 16\alpha\omega_{10}^2\omega_{20}^2} \\ C &= (\alpha - 1/\alpha + 1)A \end{aligned} \quad (2.14)$$

Definiendo $\omega_{2,1}(\beta = 1) \equiv (A \pm B)/4\alpha$ y manipulando la ecuación (2.13) se obtiene:

$$\frac{\omega_{2,1}}{\omega_{2,1}(\beta = 1)} \approx \sqrt{1 \mp (\beta - 1) \cdot \left(\frac{C \mp B}{A \pm B} \right) \cdot \frac{2\omega_{10}^2}{B} + \dots} \quad (2.15)$$

Empleando el desarrollo en serie de Taylor $\sqrt{1+ax} \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1 + ax^2/2 + \dots$, la ecuación anterior se puede simplificar de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega_{2,1}}{\omega_{2,1}} &\equiv \frac{\omega_{2,1} - \omega_{2,1}(\beta=1)}{\omega_{2,1}(\beta=1)} \simeq \dots \\ &\simeq \mp(\beta-1) \cdot \left(\frac{C \mp B}{A \pm B} \right) \cdot \frac{\omega_{10}^2}{B} + \dots \end{aligned} \quad (2.16)$$

De donde se obtiene que la constante elástica efectiva del modo anti-fase es:

$$k_{\text{ef},2} = -\frac{k}{2\omega_{10}^2} \cdot \frac{B(A+B)}{(C-B)}. \quad (2.17)$$

Esta expresión depende únicamente de la constante elástica de un brazo del diapasón (k), del cociente entre la masa añadida inicialmente (Δm) y la masa del brazo del diapasón (m) y de las autofrecuencias del diapasón cuando está completamente equilibrado (ω_{10} y ω_{20}).

5.2 Calibración mediante masas de prueba

Un método muy empleado para medir la constante elástica efectiva de flejes de AFM microfabricados es el llamado método de Cleveland que consiste en medir la frecuencia de resonancia del fleje antes y después de añadir una masa pequeña en el extremo del fleje [Cleveland'93].

Basándonos en este método, podemos emplear el cambio en la frecuencia de resonancia de un diapasón al ser lastrado para obtener la constante elástica efectiva. Mediante el modelo de osciladores acoplados se puede obtener la relación exacta entre el cambio en la frecuencia de resonancia y la masa añadida. Considérese primero el caso en que el diapasón está inicialmente equilibrado ($\alpha = 1$ y $\beta = 1$) y se le añade una pequeña masa en el extremo de un brazo ($\alpha = 1 + \Delta m/m \rightarrow 1$). Bajo esta suposición, la expresión (2.5) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{\omega_{20,10}^2}{\omega_{2,1}^2} \approx \frac{1}{1 - \Delta m/2m} \xrightarrow{\frac{\Delta m}{2m} \ll 1} 1 + \frac{\Delta m}{2m} + \dots \quad (2.18)$$

Por lo tanto, la relación entre la masa añadida en el extremo del brazo del diapasón se relaciona con el cambio en frecuencia de resonancia como

$$\Delta m \approx \frac{2m \cdot \omega_{20,10}^2}{\omega_{2,1}^2} - 2m = \frac{k_{\text{ef}, 2,1}}{\omega_{2,1}^2} - 2m. \quad (2.19)$$

2

Esta fórmula se asemeja a la ecuación (4) de la referencia [Cleveland'93], $\Delta m = k \cdot \omega^{-2} - m$, obtenida bajo la aproximación de un oscilador armónico simple de masa efectiva m y constante elástica efectiva k . Sin embargo existe una diferencia fundamental: para el caso de un oscilador simple la fórmula es una igualdad mientras que para osciladores acoplados la ecuación (2.19) es sólo válida a primer orden.

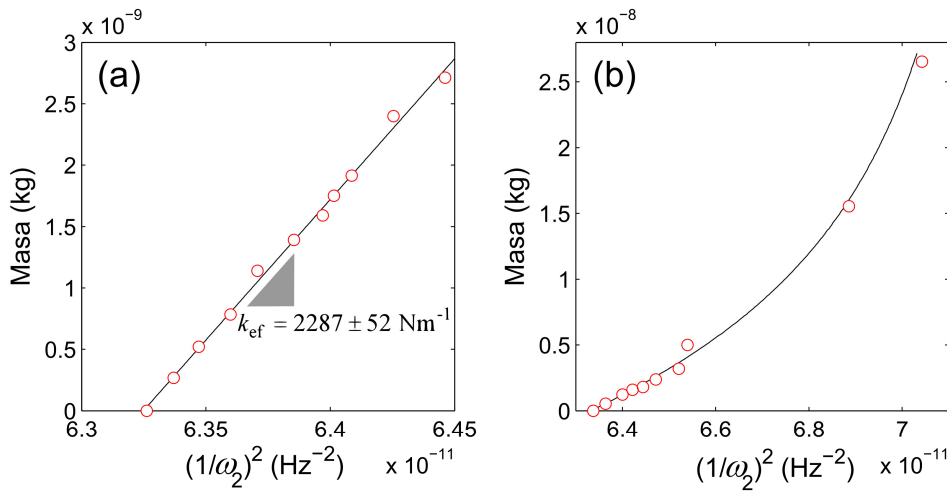


Figura 2.7: (a) Incremento de masa Δm frente al inverso del cuadrado de la frecuencia $(\omega_2)^{-2}$ medido para un diapasón TF-A. Un ajuste lineal (línea sólida) a los datos nos proporciona el valor de la constante elástica efectiva $k_{\text{ef}} = 2287 \pm 52 \text{ Nm}^{-1}$. (b) Para incrementos de masa mayores la relación deja de ser lineal. La pendiente va aumentando por lo que el diapasón se va endureciendo de forma efectiva. La línea sólida muestra la relación Δm frente a $(\omega_2)^{-2}$ calculada empleando el modelo de osciladores acoplados.

Por tanto, para determinar la constante elástica efectiva de un diapasón se puede medir la frecuencia de resonancia del modo anti-fase f_2 mientras el extremo de un brazo se lastra con masas pequeñas. Acorde con la expresión (2.19), la relación entre la masa añadida Δm y el cambio en la frecuencia de resonancia $(\omega_2)^2$ es lineal en el límite de Δm mucho menor que la masa efectiva de un brazo del diapasón. La constante elástica efectiva k_{ef} y la masa efectiva de un brazo del diapasón se pueden obtener de la pendiente y la ordenada en el origen de esta relación lineal.

La Figura 2.7a muestra la relación lineal entre el incremento de masa Δm y el inverso del cuadrado de la frecuencia $(\omega_2)^{-2}$ medido para un diapasón TF-A. Mediante un ajuste lineal a estos datos (línea sólida) se determina su constante elástica efectiva $k_{\text{ef}} = 2287 \pm 52 \text{ Nm}^{-1}$ y la masa efectiva de un brazo $m = (7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-8} \text{ kg}$. Cuando la masa añadida comienza a ser apreciable, con respecto a la masa efectiva de un brazo del diapasón, la relación deja de ser lineal (Figura 2.7b). La pendiente va aumentando según añadimos más masa, esto es, la constante elástica efectiva del diapasón va aumentando con la masa. En la Figura 2.7b también se ha incluido el resultado calculado mediante el modelo de osciladores acoplados [ecuación (2.8)]. Cabe destacar que para este cálculo sólo se necesitan los valores de las autofrecuencias del diapasón equilibrado (ω_{10} y ω_{20}) y la masa efectiva de un brazo del diapasón (m). Estos valores se pueden determinar experimentalmente por lo que ningún parámetro de ajuste es necesario.

A pesar de que los resultados mostrados aquí se han obtenido para diapasones que inicialmente estaban equilibrados, este método de calibración puede ser extendido a diapasones a los que se les ha añadido una masa inicial (como una punta). Para obtener la constante elástica efectiva se procede de la misma manera: añadiendo masas pequeñas, midiendo la frecuencia de resonancia del modo anti-fase y calculando la pendiente de la relación Δm frente a $(\omega_2)^{-2}$.

5.3 Calibración a partir de las fluctuaciones térmicas

Otro procedimiento muy extendido para determinar la constante elástica efectiva de microflejes es la medida de su ruido térmico [Butt'95, Levy'02]. Esta técnica puede implementarse para sensores basados en diapasones de cuarzo empleando el modelo de osciladores acoplados. El hamiltoniano H clásico del sis-

tema se puede escribir en términos de las coordenadas normales $z_1 = x_1 + x_2$ (en-fase) y $z_2 = x_1 - x_2$ (anti-fase). Asumiendo que el diapasón está equilibrado ($\alpha = 1$ y $\beta = 1$) la expresión del hamiltoniano H obtenida es

$$H = \frac{(z_2)^2}{4m} + \frac{(z_1)^2}{4m} + \frac{k}{4}(z_1)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{k}{2} + k_c\right)(z_2)^2. \quad (2.20)$$

En virtud del principio de equipartición y teniendo en cuenta que en el modo anti-fase se cumple que $x_1 = -x_2 = x$, la constante elástica efectiva es

$$k_{\text{ef}} = \frac{k_B T}{\langle x^2 \rangle}. \quad (2.21)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

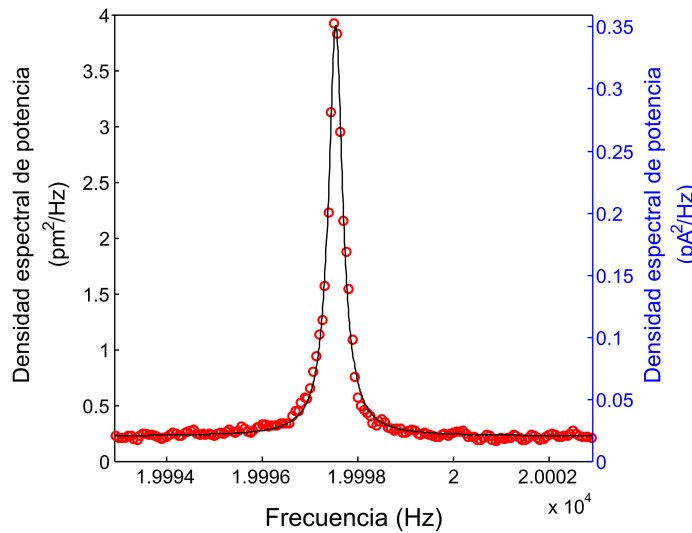


Figura 2.8: Densidad espectral de potencia de un diapasón TF-A medida a temperatura ambiente en vacío. El factor de calidad Q es de 55500. La densidad espectral de potencia muestra la forma Lorentziana esperada (línea sólida).

Se ha empleado el promedio temporal del cuadrado de la deflexión de los brazos $\langle x^2 \rangle$ para obtener la constante elástica efectiva k_{ef} siguiendo la ecuación

(2.21). Hemos empleado un analizador de redes Stanford Research SR780 para medir la densidad espectral de potencia de los diapasones TF-A y TF-B. Un ejemplo de estos espectros, medido para un diapasón TF-A, se muestra en la Figura 2.8. El ruido de fondo en corriente, $0.14 \text{ pA} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$, es debido al ruido del amplificador de corriente a voltaje. Tras substraer este fondo, se puede integrar la densidad espectral de potencia para obtener $\langle x^2 \rangle$. La constante elástica efectiva obtenida para este diapasón es $k_{\text{ef}} = 2045 \pm 102 \text{ Nm}^{-1}$.

5.4 Comparativa de los tres métodos

La Tabla 2.2 muestra una comparativa de las constantes elásticas efectivas k_{ef} medidas mediante los métodos propuestos en las secciones 5.1-5.3. Aunque el acuerdo entre los valores es satisfactorio, las constantes elásticas efectivas determinadas por el método del ruido térmico son apreciablemente menores que las medidas por los otros métodos. Atribuimos esta discrepancia a que durante la medida del ruido térmico existiesen otras fuentes de excitación del diapasón además de la excitación térmica, lo que tendría como resultado una sobreestimación del cuadrado de la deflexión de los brazos $\langle x^2 \rangle$.

Tabla 2.2: Comparativa de las constantes elásticas efectivas determinadas por los métodos descritos en las secciones anteriores para diapasones TF-A y TF-B.

	TF-A $k_{\text{ef}} (\text{Nm}^{-1})$	TF-B $k_{\text{ef}} (\text{Nm}^{-1})$
Sección 5.1: <i>Modelo mecánico</i>	2338 ± 96	4540 ± 220
Sección 5.2: <i>Masas de prueba</i>	2287 ± 52	4505 ± 234
Sección 5.3: <i>Fluctuaciones térmicas</i>	2045 ± 102	4220 ± 215

6 Linealidad de la relación entre el gradiente de fuerza y el cambio en la frecuencia de resonancia

El modelo mecánico presentado en la Sección 3 también permite evaluar el peso de las correcciones de segundo orden en la relación entre el cambio de la frecuencia de resonancia y el gradiente de fuerza que actúa sobre la punta del sensor. Habitualmente estas correcciones no son relevantes para sensores de fuerza basados en flejes o para los sensores *qPlus* en el rango de gradientes de fuerza típicos en experimentos de AFM (entre -20 y 20 N/m) como AFM de no-contacto [Oral'01] y medidas de nanoindentación [Rubio-Bollinger'04, Valkering'05]. Sin embargo, como se mostrará a continuación, estas correcciones deben tenerse en cuenta en medidas de alta precisión de gradientes de fuerza en las que se emplean sensores de fuerza con geometría de diapasón.

2

Si se considera el caso más general en que un diapasón está desequilibrado por la masa añadida por la punta Δm y por un pequeño gradiente de fuerza ($\beta = 1 + \partial F / \partial z \cdot k^{-1} \rightarrow 1$), la expresión (2.2) se puede desarrollar en serie de Taylor como sigue

$$\omega_{2,1}^2 \simeq \frac{1}{4\alpha} (A \pm B) \mp (\beta - 1) \cdot (C \mp B) \cdot \frac{\omega_{10}^2}{2\alpha B} \pm (\beta - 1)^2 \cdot (B^2 - C^2) \cdot \frac{\omega_{10}^4}{2\alpha B^3} + \dots \quad (2.22)$$

Con A , B y C definidos en la expresión (2.14).

Definiendo $\omega_{2,1}(\beta = 1) \equiv (A \pm B)/4\alpha$ y manipulando la ecuación (2.22) se obtiene:

$$\frac{\omega_{2,1}}{\omega_{2,1}(\beta = 1)} \simeq \sqrt{1 \mp (\beta - 1) \cdot \left(\frac{C \mp B}{A \pm B} \right) \cdot \frac{2\omega_{10}^2}{B} \pm (\beta - 1)^2 \cdot \left(\frac{B^2 - C^2}{A \pm B} \right) \cdot \frac{2\omega_{10}^4}{B^3} + \dots} \quad (2.23)$$

Usando el desarrollo $\sqrt{1+ax+bx^2} \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1 + \frac{a}{2}x + \left(\frac{b}{2} - \frac{a^2}{8}\right)x^2 + \dots$, la expresión (2.23) se aproxima por:

2

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega_{2,1}}{\omega_{2,1}} &\equiv \frac{\omega_{2,1} - \omega_{2,1}(\beta=1)}{\omega_{2,1}(\beta=1)} \simeq \dots \\ &\simeq \mp(\beta-1) \cdot \left(\frac{C \mp B}{A \pm B}\right) \cdot \frac{\omega_{10}^2}{B} \pm \dots \\ &\quad \pm (\beta-1)^2 \cdot \left[\frac{B^2 - C^2}{B} - \frac{(C \mp B)^2}{A \pm B} \right] \cdot \frac{\omega_{10}^4}{B^2(A \pm B)} + \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

Esta expresión puede reescribirse para apreciar más claramente la parte lineal y la corrección de segundo orden en la relación entre el cambio en la frecuencia de resonancia del diapason y el gradiente de fuerza aplicado en la punta:

$$\frac{\Delta f}{f} \simeq \frac{1}{2k_{eff}} \cdot \frac{\partial F}{\partial z} + \delta \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 + O\left(\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^3\right), \quad (2.25)$$

con el coeficiente de segundo orden δ dado por

$$\delta = \frac{16\pi^4 f_{10}^4}{k^2 B^2 (A+B)} \left[\frac{(B^2 - C^2)}{B} - \frac{(C-B)^2}{A+B} \right]. \quad (2.26)$$

Hemos encontrado que este término de segundo orden puede ser 30 veces mayor para un sensor con geometría de diapason que para un sensor *qPlus*. En la Figura 2.9 se presenta la relación entre el cambio en la frecuencia de resonancia y el gradiente de fuerza que actúa sobre la punta de un sensor basado en un diapason de cuarzo con una punta de carbono [Castellanos-Gomez'10]. La apreciable desviación respecto del régimen lineal pone de manifiesto la importancia del término de segundo orden, incluso para pequeños gradientes de fuerza punta-muestra. En la Figura 2.9 se aprecia que los gradientes de fuerza positivos “ablandan” de modo efectivo al diapason. Esto se debe a que un gradiente de fuerza positivo contrarresta el efecto de la masa de la punta, re-equilibrando al

diapasón (véase la Sección 3.2). El efecto para gradiente de fuerza negativos es el opuesto por el mismo motivo.

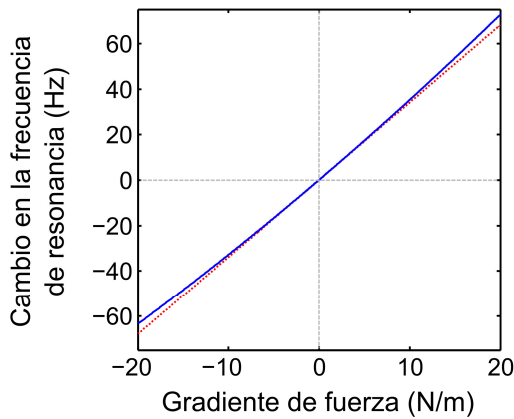


Figura 2.9: Cambio en la frecuencia de resonancia vs. gradiente de fuerza aplicado a la punta de un diapason, calculado mediante el modelo de osciladores acoplados. Esta relación muestra una clara desviación respecto a la relación lineal (línea punteada).

2

7 Excitación y disipación: modelo mecánico con amortiguamiento

Se ha mostrado que el modelo simplificado de osciladores armónicos acoplados reproduce notablemente el comportamiento mecánico de los diapasones de cuarzo. Sin embargo, la ausencia de términos de amortiguamiento en el modelo no permite explicar, al menos, dos observaciones experimentales. Primero, el factor de calidad Q de los diapasones se reduce drásticamente cuando el diapason es desequilibrado al lastrar uno de sus brazos. Segundo, cuando un diapason se excita mecánicamente (haciendo vibrar su base con una cierta amplitud), la amplitud de oscilación resultante es mayor para diapasones desequilibrados a pesar de que su factor de calidad Q es menor que para diapasones equilibrados.

7.1 Modelo de osciladores acoplados con amortiguamiento

Para explicar estas observaciones experimentales hemos empleado un modelo de osciladores acoplados con dos términos de amortiguamiento [Naber'99]. El primero tiene en cuenta la disipación mecánica de energía, como la proveniente de la fricción hidrodinámica, de cada uno de los brazos mediante un término γ .

El segundo da cuenta de la disipación a través del empotramiento de la base del diapasón. Este efecto se ha tenido en cuenta de modo efectivo añadiendo un término γ_{base} que es proporcional a la velocidad del centro de masas del diapasón. El movimiento de las masas 1 y 2 (x_1 y x_2) se corresponde con la deflexión del extremo de los brazos 1 y 2 del diapasón:

2

$$\left. \begin{aligned} \alpha m \ddot{x}_1 + \beta k \cdot x_1 + k_c (x_1 - x_2) + \frac{\gamma_{\text{base}} m}{1 + \alpha} (\alpha \dot{x}_1 + \dot{x}_2) + \gamma m \cdot \dot{x}_1 &= F_1(t) \\ m \ddot{x}_2 + k \cdot x_2 + k_c (x_2 - x_1) + \frac{\gamma_{\text{base}} m}{1 + \alpha} (\alpha \dot{x}_1 + \dot{x}_2) + \gamma m \cdot \dot{x}_2 &= F_2(t) \end{aligned} \right\}, \quad (2.27)$$

con $F_i(t)$ la fuerza impulsora en la masa $i = 1, 2$. Haciendo $\beta \cdot F_1(t) = F_2(t) = F_0 \cdot \cos(\omega t)$ se simula la excitación mecánica del diapasón a la frecuencia ω . Nótese que esta excitación es diferente de la excitación piezoeléctrica del diapasón que entraría en el modelo haciendo $F_1(t) = -F_2(t) = F_0 \cdot \cos(\omega t)$. Esto resultaría en una dinámica diferente que no será desarrollada aquí.

Los parámetros involucrados en el sistema de ecuaciones (2.27) se pueden determinar mediante la medida de las frecuencias y los factores de calidad de los automodos del diapasón cuando está equilibrado. Los valores de k/m y k_{ac}/m quedan determinados por la medida de las autofrecuencias f_{10} y f_{20} . Asimismo la medida de los factores de calidad Q_{10} y Q_{20} permiten determinar los valores de γ y γ_{base} . Todos los parámetros permanecen inalterados cuando el diapasón es desequilibrado tanto por un gradiente de fuerza como por el lastre de una masa. De este modo los valores de los parámetros, que determinan la dinámica de los diapasones desequilibrados, se obtienen experimentalmente para un cierto diapasón cuando está equilibrado⁵.

7.1.1 Validez del modelo con amortiguadores

Al igual que se hizo en la Sección 3.3, se ha estudiado el cambio en la dinámica de diapasones al desequilibrarlos con pequeñas masas añadidas en el extremo de un brazo del diapasón. La dinámica observada experimentalmente se com-

⁵ P.ej. los diapasones TF-A. Comprados en Digikey. Numero de serie SE3301-ND, *Epson Toyocom C-2 Series 20 KHz*, $k = 980$ N/m. Para diapasones equilibrados $f_{10} = 18.5$ kHz, $f_{20} = 20$ kHz, $Q_{10} \sim 950$ y $Q_{20} \sim 4350$.

para con la calculada mediante el modelo de osciladores acoplados con amortiguadores que se presenta aquí.

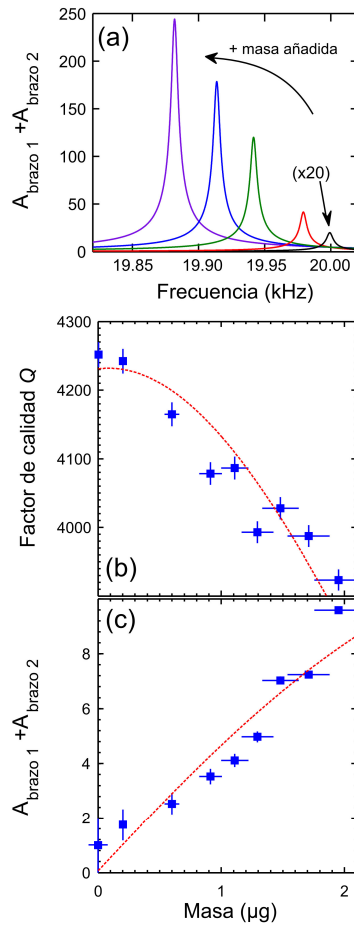


Figura 2.10: (a) Espectros de resonancia de un diapasón TF-A al que se le ha ido añadiendo masa en un brazo. (b y c) Comparación entre la medida (símbolos) y el cálculo (líneas) de la suma de la amplitud de oscilación de los brazos y del factor de calidad Q del diapasón en función de la masa añadida. (a) y (b) La suma de la amplitud de oscilación de los brazos está normalizada al valor del diapasón equilibrado.

La Figura 2.10a muestra los espectros de resonancia medidos para diapasones a los que se les han añadido pequeñas masas en el extremo de uno de sus brazos. Como se aprecia en la Figura 2.10b, el factor de calidad de los diapasones se reduce al aumentar la carga en el brazo. Esto se debe a que el desequilibrio del diapasón hace que la amplitud de oscilación de los brazos no sea la misma (Figura 2.6b). Por tanto, el centro de masas del diapasón se desplaza durante la oscilación, causando una disipación mecánica a través del empotramiento de la base del diapasón.

Por otra parte, el desequilibrio del diapasón también afecta a la efectividad de la excitación mecánica de la oscilación del diapasón. Como se muestra en la Figura 2.10c, para una amplitud de oscilación fija, cuando mayor es el desequilibrio más efectiva es la excitación mecánica. La amplitud de oscilación resultante estará también modulada por el factor de calidad Q que decrece con el desequilibrio. En el diapasón que hemos estudiado la amplitud aumenta con la carga de masa, pero esta tendencia depende de los detalles exactos del diapasón utilizado.

En la Figura 2.10b-c se muestran también los resultados obtenidos del modelo de osciladores acoplados (líneas a trazos). Nótese que la fuerza impulsora F_0 se ha empleado como parámetro de ajuste para reproducir la pendiente de la curva mostrada en la Figura 2.10c. Como se aprecia, el modelo reproduce aceptablemente los cambios en la dinámica del diapasón que el modelo simplificado (Sección 3) no podía tener en cuenta.

7.2 Artificios producidos por la interacción punta-muestra

Como se ha mostrado en el apartado anterior, el desequilibrio del diapasón puede afectar a la amplitud de oscilación y al factor de calidad del diapasón de un modo no trivial. Dado que resulta equivalente desequilibrar un diapasón mediante un cambio de masa o mediante un gradiente de fuerza (apartado 3.2), es esperable que el factor de calidad Q y la amplitud de oscilación se vean afectadas por los gradientes de fuerza punta-muestra durante una medida AFM. Para cuantificar el efecto de estos cambios podemos emplear el modelo de osciladores acoplados con amortiguamiento.

Hemos calculado el efecto que tienen gradientes de fuerza típicos en microscopía AFM sobre un sensor basado en un diapasón TF-A provisto de una punta de carbono [Castellanos-Gomez'10]. La Figura 2.11 muestra cómo un gradiente de fuerza aplicado a un brazo cambia la amplitud de oscilación de cada brazo de modo diferente. Este comportamiento afecta a la disipación aparente de dos formas. Primero, una interacción punta-muestra puramente elástica causa un cambio en la efectividad de la excitación mecánica. Por tanto, la amplitud de oscilación también cambia, lo cual se puede interpretar erróneamente como pérdidas disipativas en la interfase punta-muestra. Segundo, un gradiente de fuerza produce un desequilibrio que cambia las pérdidas de energía a través del empotramiento de la

base del diapasón. Este último es un canal de disipación real pero que no está relacionado con la disipación en la interfase punta-muestra.

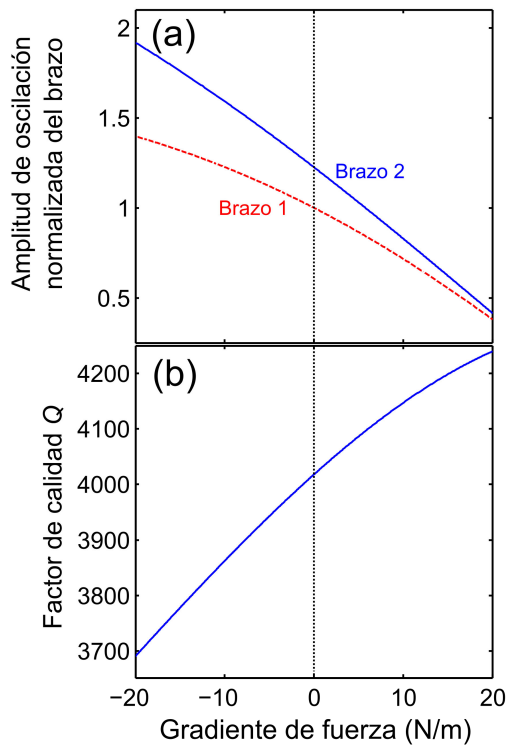


Figura 2.11: Amplitud de oscilación de los brazos del diapasón (a) y factor de calidad Q (b) en función del gradiente de fuerza aplicado a la punta del diapasón. La amplitud de oscilación de los brazos está normalizada al valor del brazo 1 cuando no se aplica ningún gradiente de fuerza.

La relevancia del cambio en la efectividad de la excitación se cuantifica en la Figura 2.11a. La suma de la amplitud de oscilación de ambos brazos, y por tanto la corriente piezoeléctrica medida, cae un 60% para un gradiente de fuerza de +20 N/m mientras que aumenta un 50% para un gradiente de -20 N/m. Por otra parte, la Figura 2.11b cuantifica el efecto del desequilibrio en las pérdidas de energía a través del empotramiento de la base del diapasón. Estas pérdidas se corresponden con un cambio del factor de calidad Q de hasta un 5% en el rango de gradientes de fuerza estudiado.

A pesar de que los efectos descritos arriba deben ser tenidos en cuenta para medidas cuantitativas del gradiente de fuerza y la disipación, cuando un AFM se usa para obtener imágenes a gradiente de fuerza constante, los cambios de disi-

pación medidos se corresponden con disipación real en la interfase punta-muestra. Esta situación se vuelve más delicada si el barrido no se realiza a gradiente de fuerza constante, es decir, cuando el AFM no es operado en modo de frecuencia modulada (FM-AFM). Ese sería el caso de un AFM operando en modo de amplitud modulada (AM-AFM) en el que mantener la amplitud constante durante el barrido no asegura un gradiente de fuerza constante.

Debe recalcar que, a pesar de que los sensores con diapasones de cuarzo en configuración *qPlus* se asocian a factores de calidad Q bajos, el cambio en la frecuencia de resonancia y la disipación se pueden interpretar de modo directo en términos de fenómenos físicos que ocurren únicamente entre la punta y la muestra [Giessibl'98]. Este es el motivo principal por el que hemos decidido emplear un sensor *qPlus* en las medidas de las propiedades electrónicas locales que hemos realizado sobre cristales de grafeno depositados en óxido de silicio (Capítulo 7).

8 Conclusiones

Durante esta tesis se ha llevado a cabo un estudio sistemático de la dinámica de sensores de fuerza basados en diapasones de cuarzo piezoeléctricos, empleados de modo muy extendido en microscopía de sonda próxima. La dinámica de estos sensores, observada experimentalmente, puede reproducirse con precisión mediante un modelo de osciladores armónicos acoplados. Se han desarrollado tres métodos distintos para determinar la constante elástica efectiva de estos sensores, la cual relaciona el cambio en la frecuencia de resonancia del sensor con la interacción punta-muestra. Sorprendentemente, hemos encontrado que la relación entre el gradiente de fuerza y el cambio en la frecuencia de resonancia es marcadamente no-lineal incluso para gradientes de fuerza habituales en experimentos de microscopía de fuerzas atómicas.

Otro aspecto importante que se ha estudiado es el efecto que tiene un gradiente de fuerza punta-muestra en la dinámica de un sensor basado en un diapasón de cuarzo. Como resultado hemos observado que el gradiente de fuerza induce un desequilibrio en el diapasón que cambia el factor de calidad incluso para el caso de interacciones punta-muestra puramente elásticas.

El trabajo presentado en este capítulo permite obtener cuantitativamente, mediante un detallado análisis, el gradiente de fuerza y la disipación a partir de las medidas de la amplitud de oscilación y el cambio en la frecuencia de resonancia de un sensor con geometría de diapasón. Para ilustrar la importancia de analizar correctamente la dinámica del diapasón basta decir que si se describe mediante un modelo de oscilador armónico simple (aproximación muy extendida en la literatura), el error en la determinación del gradiente de fuerza puede ser de más del 100% (Sección 5.1).

- [Albers'08] Albers, B., Liebmann, M., *et al.* *Combined low-temperature scanning tunneling/atomic force microscope for atomic resolution imaging and site-specific force spectroscopy*. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 033704 (2008).
- [Albrecht'91] Albrecht, T., Grütter, P., *et al.* *Frequency modulation detection using high- Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- [Butt'95] Butt, H. y Jaschke, M. *Calculation of thermal noise in atomic force microscopy*. *Nanotechnology* **6**, 1-7 (1995).
- [Castellanos-Gomez'10] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Carbon fibre tips for scanning probe microscopy based on quartz tuning fork force sensors*. *Nanotechnology* **21**, 145702 (2010).
- [Castellanos-Gomez'11] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Force-gradient-induced mechanical dissipation of quartz tuning fork force sensors used in atomic force microscopy*. *Ultramicroscopy* **111**, 186-190 (2011).
- [Castellanos-Gomez'09] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy*. *Nanotechnology* **20**, 215502 (2009).
- [Cleveland'93] Cleveland, J., Manne, S., *et al.* *A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy*. *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 403 (1993).
- [Edwards'97] Edwards, H., Taylor, L., *et al.* *Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor*. *J. Appl. Phys.* **82**, 980 (1997).
- [Giessibl'01] Giessibl, F. *A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 123 (2001).
- [Giessibl'98] Giessibl, F. J. *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3956-3958 (1998).
- [Giessibl'00] Giessibl, F. J., Hembacher, S., *et al.* *Subatomic features on the silicon (111)-(7x7) surface observed by atomic force microscopy*. *Science* **289**, 422-425 (2000).

- [**Grober'00**] Grober, R., Acimovic, J., *et al.* *Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks*. Rev. Sci. Instrum. **71**, 2776 (2000).
- [**Hayashi'08**] Hayashi, T., Katase, Y., *et al.* *Evaluation of tuning fork type force transducer for use as a transfer standard*. Measurement **41**, 941-949 (2008).
- [**Karrai'95**] Karrai, K. y Grober, R. D. *Piezoelectric tip-sample distance control for near-field optical microscopes*. Appl. Phys. Lett. **66**, 1842-1844 (1995).
- [**le Sueur'08**] le Sueur, H. *Cryogenic AFM-STM for mesoscopic physics*. Ann. Phys. Fr. **33**, 1-181 (2008).
- [**Levy'02**] Levy, R. y Maaloum, M. *Measuring the spring constant of atomic force microscope cantilevers: thermal fluctuations and other methods*. Nanotechnology **13**, 33-37 (2002).
- [**Naber'99**] Naber, A. *The tuning fork as sensor for dynamic force distance control in scanning near-field optical microscopy*. J. Microsc. **194**, 307-310 (1999).
- [**Oral'01**] Oral, A., Grimbale, R., *et al.* *Quantitative atom-resolved force gradient imaging using noncontact atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **79**, 1915 (2001).
- [**Qin'06**] Qin, Y. y Reifenger, R. *Measuring the interaction force between a tip and a substrate using a quartz tuning fork under ambient conditions*. J. Nanosci. Nanotechnol **6**, 3455-3459 (2006).
- [**Qin'07**] Qin, Y. y Reifenger, R. *Calibrating a tuning fork for use as a scanning probe microscope force sensor*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 063704 (2007).
- [**Rensen'99**] Rensen, W., van Hulst, N., *et al.* *Atomic steps with tuning-fork-based noncontact atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **75**, 1640 (1999).
- [**Rubio-Bollinger'04**] Rubio-Bollinger, G., Joyez, P. y Agrait, N. *Metallic adhesion in atomic-size junctions*. Phys. Rev. Lett. **93**, 116803 (2004).
- [**Rychen'00**] Rychen, J., Ihn, T., *et al.* *Force-distance studies with piezoelectric tuning forks below 4.2 K*. Appl. Surf. Sci. **157**, 290-294 (2000).
- [**Seo'05**] Seo, Y., Cadden-Zimansky, P. y Chandrasekhar, V. *Low-temperature high-resolution magnetic force microscopy using a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett. **87**, 103103 (2005).

[Shelimov'00] Shelimov, K. B., Davydov, D. N. y Moskovits, M. *Dynamics of a piezoelectric tuning fork/optical fiber assembly in a near-field scanning optical microscope*. Rev. Sci. Instrum. **71**, 437 (2000).

[Simon'07] Simon, G. H., Heyde, M. y Rust, H. P. *Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude*. Nanotechnology **18**, 255503 (2007).

[Valkering'05] Valkering, A., Mares, A., *et al.* *A force sensor for atomic point contacts*. Review of Scientific Instruments **76**, 103903 (2005).

3

ELECTRODOS DE CARBONO COMO PUNTAS PARA MICROSCOPIA STM/AFM Y ELECTRONICA MOLECULAR

La utilización de carbono como material para fabricar puntas de microscopía de sonda próxima representa un cambio drástico con respecto al uso de puntas metálicas convencionales. Esto se debe a que las propiedades eléctricas, mecánicas y químicas del carbono difieren notablemente de las de los metales. Esta diferencia de propiedades puede jugar un papel decisivo en ciertos experimentos como en los que se emplea la punta de un microscopio de sonda próxima para contactar eléctricamente nanoestructuras basadas en carbono o moléculas individuales.

En este capítulo se describe la fabricación, caracterización y aplicación de puntas de fibra de carbono en microscopía combinada STM/AFM y en experimentos de electrónica molecular. Cabe destacar que es la primera vez que se emplean puntas basadas en fibras de carbono individuales en microscopía de sonda próxima. También se comparan las propiedades eléctricas y mecánicas de estas puntas con las de materiales empleados más comúnmente en microscopía de sonda próxima para fabricar puntas. Además, hemos desarrollado un procedimiento para afilar electroquímicamente fibras de carbono y así fabricar puntas optimizadas para su uso en medidas de microscopía de fuerzas atómicas. A continuación se ilustra la conveniencia de estas puntas de carbono para ser aplicadas en mi-

microscopía combinada de efecto túnel y de fuerzas atómicas (STM/AFM). En último lugar, hemos demostrado la posibilidad de usar puntas de fibra de carbono como electrodos para contactar eléctricamente moléculas individuales.

Nuestros resultados abren la puerta a la fabricación de uniones moleculares con una gran variedad de moléculas que no se han investigado hasta la fecha. Por otra parte, las puntas de carbono se pueden combinar con electrodos de otros materiales, incluyendo el carbono en sí mismo. Por lo tanto, nuestro trabajo abre el camino para la exploración de dispositivos moleculares completamente basados en el carbono.

3

1 Introducción

La microscopía de efecto túnel (STM) [Binnig'82] y la de fuerzas atómicas (AFM) [Binnig'86] tienen en común el empleo de una punta afilada como sonda. Por tanto, la resolución, estabilidad y reproducibilidad de estas técnicas depende en gran medida de las propiedades físicas y químicas de la punta. Con estos factores en mente, el deseo de aumentar el rendimiento de estas técnicas ha motivado la inversión de grandes esfuerzos en mejorar la calidad de las puntas fabricadas [Ren'04, Kim'06] y en desarrollar puntas basadas en nuevos materiales [Gorbunov'93, Uehara'01, Albonetti'02, Xu'03b].

En el caso de los microscopios combinados STM/AFM basados en sensores de fuerza de diapasones de cuarzo (véase el capítulo anterior) la elección del material de la punta puede tener consecuencias dramáticas en el funcionamiento del microscopio en los modos STM y AFM. Por ejemplo, el platino/iridio (PtIr) y el wolframio (W) se emplean habitualmente para hacer puntas de STM. Sin embargo, su uso en microscopios combinados STM/AFM basados en diapasones de cuarzo puede modificar de forma notable la dinámica del diapasón, reduciendo su factor de calidad (Q) y consiguientemente la sensibilidad de fuerzas del sensor [Naber'99, Rychen'01, Castellanos-Gomez'09, Ng'09]. Resulta, por tanto, deseable que las puntas tengan un bajo impacto en la dinámica del diapasón manteniendo una alta conductancia eléctrica. Las puntas basadas en carbono [Colton'87, Nguyen'01, Arai'04, Yeong'06, Rohlfing'07] son prometedoras para microscopía combinada STM/AFM debido a sus propiedades mecánicas y eléc-

tricas. Las puntas basadas en carbono más extendidas son las puntas de nanotubos de carbono [Nguyen'01, Uchihashi'05, Konishi'07, Kahng'08, Wei'08, Zhao'08, Buchoux'09] y las puntas de carbono amorfo depositadas por haz de electrones [Arai'04, Yeong'06]. Estos tipos de puntas, no obstante, no se han aplicado de forma extendida en microscopía combinada STM/AFM. El principal motivo es, posiblemente, que se requiere de dispositivos experimentales especializados para la fabricación y comprobación de estas puntas [Konishi'07]. Las puntas de fibra de carbono comparten gran parte de las extraordinarias propiedades mecánicas y eléctricas de las otras puntas basadas en carbono pero son fáciles de fabricar y manipular.

Las propiedades químicas de la punta pueden jugar un rol muy importante en experimentos en los que se emplea un microscopio STM o AFM para contactar eléctricamente una única molécula. De hecho, las propiedades eléctricas y mecánicas de una unión molecular se pueden ajustar no sólo mediante el diseño de la estructura de la molécula sino también con la selección del material de los electrodos. Hasta la fecha, el oro ha sido el material más empleado como electrodo en experimentos de unión de rotura asistida con un STM (*STM-break junction*) para medir la conductancia eléctrica de moléculas individuales. Esto se debe a que el oro no se oxida en condiciones ambiente pero se enlaza con moléculas dotadas de grupos funcionales bien caracterizados tales como los grupos tiol [Reed'97, Kergueris'99, Li'06, Ulrich'06, Li'08, Okabayashi'08] y amino [Chen'06, Quek'07]. Sin embargo, la formación de uniones moleculares entre electrodos de oro y moléculas con grupos metilo, como alcano(mono)tioles, se ha mostrado muy elusiva [Li'06, Wu'08]. Esto ilustra cómo el uso de electrodos de oro en experimentos de electrónica molecular ha limitado la variedad de sistemas moleculares que pueden explorarse con *STM-break junction*. En este sentido, sería deseable ampliar la lista de materiales que pueden ser usados como electrodos en electrónica molecular [Smit'02, Kiguchi'08]. El carbono es obviamente un gran candidato como material para electrodos en electrónica molecular porque permite contactar una gran variedad de moléculas sin necesidad de grupos de anclaje y además es relativamente inerte. Hasta ahora, se han realizado dispositivos planares basados en electrodos fijos de grafeno [Postma'10] o nanotubos de carbono [Guo'08, Roy'08]. La implementación de puntas de carbono en un STM permite disponer de un electrodo de carbono móvil para estudiar el transporte a través de moléculas individuales mediante la técnica de *STM-break junction*.

El desarrollo de puntas de fibra de carbono para microscopía de sonda próxima, por tanto, nos ofrece la posibilidad de mejorar el rendimiento de nuestro microscopio combinado STM/AFM [Castellanos-Gomez'10] y de estudiar el transporte electrónico a través de moléculas que no pueden contactarse con puntas metálicas convencionales.

2 Propiedades físicas de la fibra de carbono

3

Una mala elección del material de la punta puede comprometer el rendimiento de un microscopio combinado STM/AFM. Tanto es así que alguno de sus modos de funcionamiento puede verse limitado completamente por las propiedades físicas de la punta. El empleo de puntas que se oxidan con rapidez podría impedir, por ejemplo, el llevar a cabo experimentos en el modo STM de funcionamiento del microscopio. Por tanto, necesitamos conocer las propiedades físicas del material del que está hecha la punta para decidir si es adecuada o no para un microscopio combinado STM/AFM.

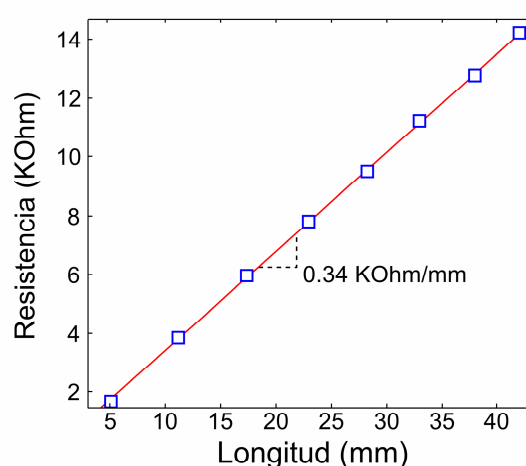


Figura 3.1: Medida de la resistencia eléctrica en función de la longitud de la fibra de carbono. Del ajuste lineal a esta medida se puede obtener la resistividad eléctrica (ρ) de la fibra de carbono. La ordenada en el origen del ajuste lineal ($\sim 10 \Omega$) da cuenta de la resistencia de contacto en la medida.

2.1 Propiedades eléctricas

Para asegurar un perfecto funcionamiento en el modo STM de operación, la punta del microscopio debe ser resistente a la oxidación y tener una alta conduc-

tividad eléctrica. El uso de puntas de fibra de carbono está por tanto motivado por su conocida resistencia a la oxidación [Colton'87, Ohmori'94]. De hecho, hemos usado puntas de carbono durante varios días sin apreciar ninguna degradación del rendimiento del modo STM del microscopio. También hemos determinado la resistividad eléctrica de las fibras de carbono usadas en este trabajo¹. La Figura 3.1 muestra la medida de la resistencia eléctrica (R) en función de la longitud de la fibra de carbono (L). La resistividad (ρ_{el}) se puede obtener de la pendiente del ajuste lineal a estos datos dado que $R = (\rho_{el} A^{-1}) \cdot L$, siendo A el área de la sección transversal de la fibra ($38.5 \mu\text{m}^2$). El valor obtenido es $\rho_{el} = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ del que se deduce que para las dimensiones típicas de una punta² la resistencia en serie será de unos 50Ω .

2.2 Propiedades mecánicas

Con puntas convencionales de STM (PtIr o W) adheridas a uno de los brazos de un diapasón sensor de fuerzas, el factor de calidad Q y la sensibilidad del modo AFM de funcionamiento se reducen debido a que el desequilibrio entre los brazos del diapasón modifica la dinámica del diapasón [Naber'99, Rychen'01, Castellanos-Gomez'09, Ng'09]. Este efecto puede minimizarse usando puntas poco masivas pero rígidas. El valor típico de la densidad de las fibras empleadas en esta tesis es $1.8 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$ según el fabricante. Para comprobar este valor hemos pesado varios haces de 12000 fibras de carbono de distinta longitud (véase la Figura 3.2a). De la pendiente de la relación entre la masa (M) y la longitud (L) de los haces se obtiene la densidad (ρ), $M = (12000 \cdot \rho A) \cdot L$. La combinación de la baja densidad de las fibras de carbono y su pequeño diámetro (entre 5 y $10 \mu\text{m}$ dependiendo del modelo de fibra empleado) hace posible fabricar puntas muy ligeras. Por el contrario las puntas de PtIr o W son mucho más pesadas, su densidad es de unos $19 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$ y el diámetro típico de hilos metálicos está en torno a 10 y $50 \mu\text{m}$. La Figura 3.2b muestra cómo el factor de calidad Q de un diapasón lastrado con una punta de fibra de carbono es tan solo un 2% menor que el de un diapasón sin punta. Para un diapasón con una punta similar a las usadas en las referencias [Smit'07, Berdunov'09] esta reducción es entorno al 40%. Además las fibras de carbono resultan más fáciles de manipular que los hilos metálicos finos

¹ Fibras de carbono derivadas de PoliAcriloNitrilo (PAN) de $7 \mu\text{m}$ de diámetro. Fabricadas por Hercules inc.: Número de referencia: AS4-12K.

² Longitud que sobresale $\leq 150 \mu\text{m}$ y $7 \mu\text{m}$ de diámetro.

debido a que permanecen extremadamente rectas mientras que los hilos metálicos finos tienden a enrollarse.

3

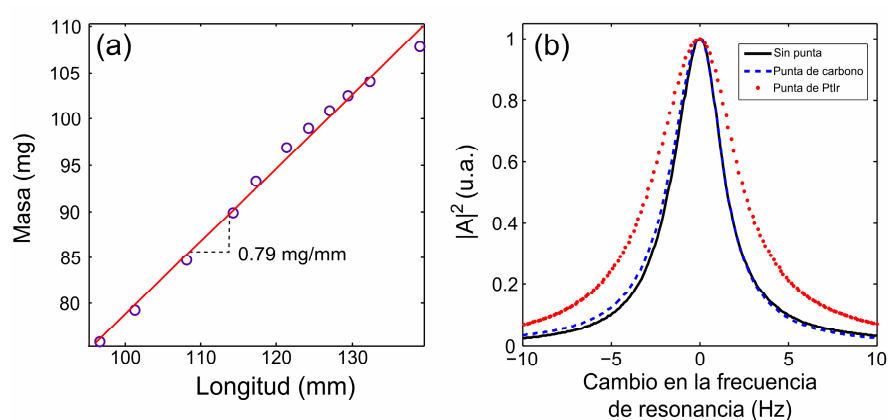


Figura 3.2: (a) Medida de la masa en función de la longitud del filamento de 12000 fibras de carbono. La densidad de las fibras de carbono se puede obtener de la pendiente del ajuste lineal de los datos $\rho = 1.71 \pm 0.06 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$. (b) Espectro de resonancia normalizado de tres diapasones de cuarzo³: (línea sólida negra) sin punta, (línea azul a trazos) con una punta de fibra de carbono de 7 μm de diámetro y 300 μm de longitud y (puntos rojos) con una punta de PtIr de 25 μm de diámetro y 300 μm de longitud. Sus frecuencias de resonancia son 32.768 KHz, 32.610 KHz y 31.907 KHz respectivamente. Sus factores de calidad Q son 9712, 9446 y 5825 respectivamente.

Para aumentar la estabilidad de un microscopio combinado STM/AFM es deseable emplear puntas con una frecuencia de resonancia alta dado que son menos sensibles a las perturbaciones mecánicas externas. Una razón alta entre el módulo de Young y la densidad del material de la punta favorece una alta frecuencia de resonancia de la punta. Las puntas de fibra de carbono cumplen estos requisitos gracias a su baja densidad y a su módulo de Young que está entre 200 y 800 GPa (dependiendo del modelo de fibra empleada). Según el fabricante, el valor típico del módulo de Young de las fibras que hemos empleado es $E = 248 \text{ GPa}$. Para comprobar este valor hemos medido la frecuencia de resonancia de flejes fabricados con fibras de carbono de distintas longitudes. Para flejes empotrados de sección circular, el módulo de Young se relaciona con la longitud y con la frecuencia de resonancia (f) como $E = (4/3) \cdot \rho \cdot (\pi f L^2 r^{-1})^2$ [Finot'08]. Por tanto, el módulo de Young se puede obtener de la pendiente de la relación f vs. L^{-2} (véase

³ Diapasones de cuarzo fabricados por Rakon. Número de referencia: XTAL002997.

la Figura 3.3). El valor que obtenemos de nuestras medidas $E = 265 \pm 9$ GPa es ligeramente superior que el valor típico proporcionado por el fabricante.

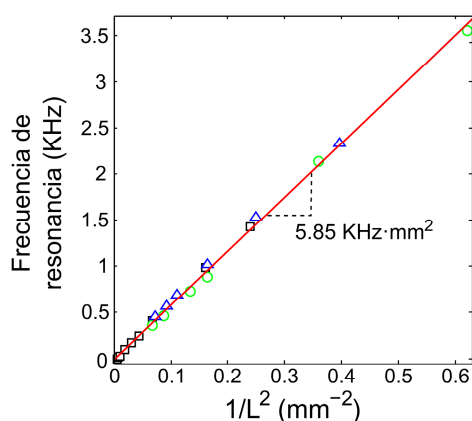


Figura 3.3: Relación f vs. L^{-2} medida para flejes empotrados hechos con fibras de carbono de distinta longitud. Se han representado con el mismo color y símbolo los datos obtenidos para flejes fabricados a partir de la misma fibra de carbono. De la pendiente del ajuste lineal a los datos experimentales se determina el módulo de Young de las fibras de carbono $E = 265 \pm 9$ GPa.

3

Otra característica importante de las puntas empleadas en microscopios combinados STM/AFM es su resistencia mecánica frente a choques accidentales contra la superficie. Para conseguir puntas lo más resistentes posible, debemos emplear materiales con un alto límite elástico. Estos materiales son capaces de soportar grandes esfuerzos sin sufrir deformaciones plásticas, recuperando su forma original cuando se reduce la tensión. El límite elástico de las fibras de carbono es típicamente de unos 4 GPa mientras que para el PtIr o el W está en torno a 0.5 GPa. Es esperable por tanto que la resistencia de las puntas de carbono a choques accidentales sea mucho mayor que la de las puntas metálicas. Es más, en la mayoría de las fibras de carbono el límite elástico y el punto de ruptura ocurren para el mismo valor de tensión. Esto significa que la deformación de las fibras de carbono es elástica hasta su ruptura [Johnson'87, Yao'08].

3 Afilado electroquímico de las puntas

A pesar de que en STM el uso de puntas fabricadas cortando un hilo metálico es bastante común, la resolución en microscopios AFM depende fuertemente del grado de afilado de la punta. Esto es debido a que el AFM es sensible a interacciones de largo alcance entre punta y muestra. Es por ello que hemos desarrollado un procedimiento electroquímico para afilar puntas de fibra de carbono.

El montaje experimental que hemos empleado para afilar las fibras de carbono es muy similar al empleado para afilar puntas metálicas convencionales. Se extrae una fibra de unos 5-10 mm de longitud del haz de 12000 fibras. La celda electroquímica se prepara suspendiendo una gota del electrolito, KOH en disolución 4 M en agua desionizada Milli Q, en un anillo de oro de 4 mm de diámetro interno. Un extremo de la fibra se sumerge varias decenas de micras en la gota de electrolito. Se aplica una diferencia de potencial de 5-6 V entre el extremo de la fibra no sumergido y el anillo de oro, que permanece conectado a tierra. El proceso de afilado transcurre en un periodo de decenas de segundos hasta que la fibra se rompe, abriendo el circuito eléctrico y deteniendo la reacción. Tras el afilado, la fibra se limpia con abundante agua destilada.

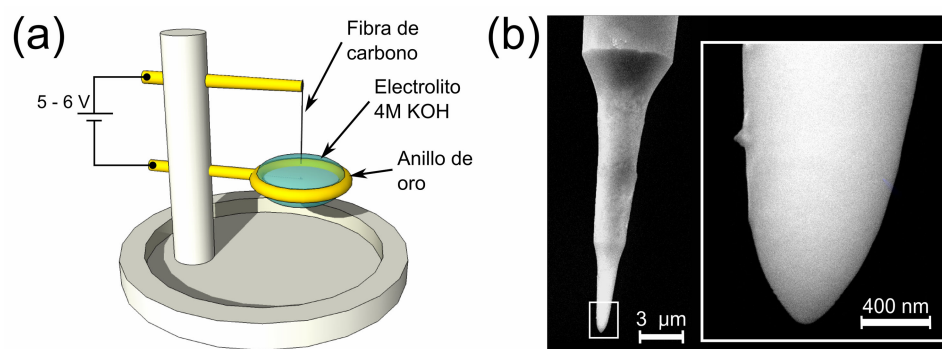


Figura 3.4: (a) Diagrama del montaje experimental empleado para afilar las puntas de fibra de carbono electroquímicamente. La celda electroquímica está formada por un anillo de oro, de unos 4 mm de diámetro interno, en el que se suspende una gota de electrolito (KOH en disolución 4M en agua desionizada Milli Q). Uno de los extremos de la fibra de carbono se sumerge unas decenas de micras en el electrolito y el otro extremo se conecta eléctricamente a otro electrodo. La reacción tiene lugar cuando se aplica un voltaje entre los dos electrodos. (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido del apex de una de las puntas de fibra de carbono afiladas electroquímicamente. El radio de curvatura del apex es de unos 55 nm.

Mediante este procedimiento se pueden obtener, de modo reproducible, puntas cuyo apex tiene un radio de curvatura por debajo de los 100 nm. Un manipulador micrométrico en tres ejes y un microscopio estereoscópico se usan para montar y pegar las puntas sobresaliendo del extremo de uno de los brazos del diapason. El resto de la fibra se puede cortar fácilmente tras curar el pegamento, bastando con doblar la fibra sobrante hasta su fractura. Hemos empleado un pe-

gamento epoxídico de plata⁴ para conectar eléctricamente la fibra de carbono a uno de los electrodos del diapason de cuarzo, el cual se usa para establecer el voltaje de la punta en modo STM. De este modo tan solo se necesita una conexión adicional para suplementar un STM con un sensor de fuerzas basado en un diapason de cuarzo.

4 Aplicación en microscopios STM/AFM

En esta sección se muestra el resultado de suplementar un microscopio combinado STM/AFM con una punta de fibra de carbono. Primero, se ha estudiado la superficie de una muestra de oro (111)⁵ para caracterizar el rendimiento que ofrecen estas puntas en microscopía simultánea STM/AFM, espectroscopía túnel y microscopía de fuerza electrostática. Después, se presentan imágenes adquiridas en modos STM, AFM y STM/AFM para poner a prueba la resolución lateral. Todas las medidas mostradas en esta sección se han realizado en condiciones ambiente con un microscopio STM/AFM similar al descrito por Smit *et al.* en la referencia [Smit'07].

3

4.1 Espectroscopía túnel y de fuerzas

Aquí se muestran medidas en modos STM y AFM adquiridas en un punto de la muestra y en función de la distancia punta-muestra o el voltaje punta-muestra. Este tipo de medida es necesaria para decidir la conveniencia o no de una punta para ser empleada en microscopía de sonda próxima. Por ejemplo si la dependencia de la interacción punta-muestra con la distancia no fuese reproducible no sería posible emplear estas puntas en modo AFM.

⁴ Pegamento epoxídico relleno de micropartículas de plata. Comprado en RS-Online. Número RS: 186-3616.

⁵ Substrato de oro Arrandee 11x11 mm². El substrato se ha recocido con una llama de butano para obtener terrazas atómicamente planas siguiendo la orientación (111) del oro.

3

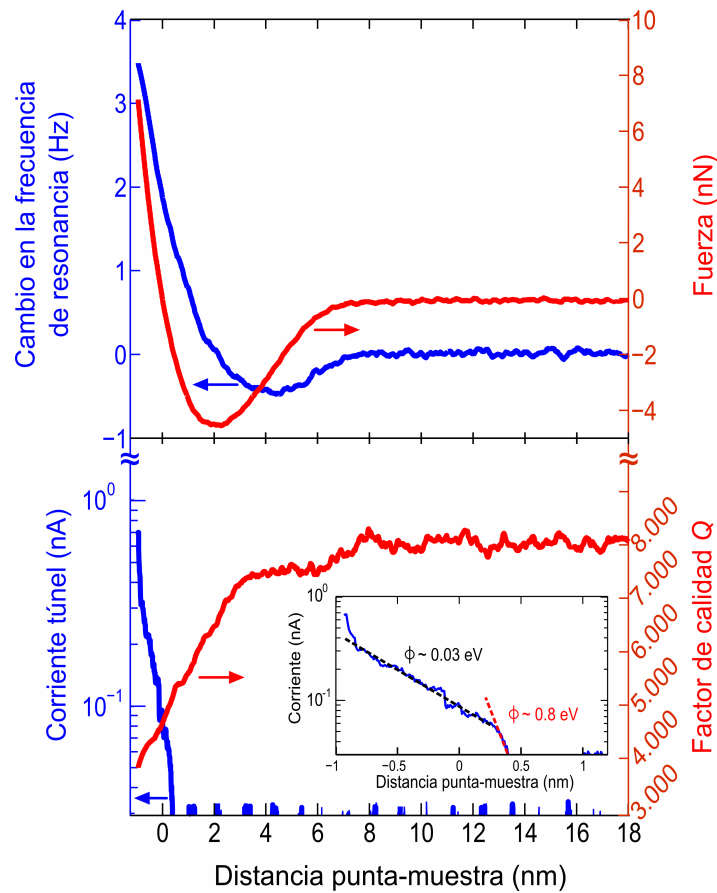


Figura 3.5: Medida simultánea del cambio en la frecuencia de resonancia del diapason (panel superior, eje izqdo.) y el promedio temporal de la corriente túnel (panel inferior, eje izqdo.) durante la aproximación de la punta a la muestra. El límite de pequeña amplitud de oscilación es apropiado porque la longitud de decaimiento de la fuerza (~ 2 nm) es mucho mayor que la amplitud de oscilación de la punta ($0.18 \text{ nm}_{\text{RMS}}$). (Panel superior, eje dcho.) Curva fuerza vs. distancia punta-muestra. (Panel inferior, eje dcho.) Cambio en el factor de calidad del diapason medido simultáneamente a las otras señales. (Inserto en el panel inferior) Detalle de la curva corriente túnel vs. distancia. Parámetros: $k_{\text{brazo}} \sim 12000 \text{ N/m}$; $f_0 = 31775 \text{ Hz}$; $Q = 8295$; $A = 0.18 \text{ nm}_{\text{RMS}}$; $V_{\text{muestra}} = 10 \text{ mV}$. Nótese que se ha elegido como origen del eje de distancia-punta muestra el punto en el que la fuerza de interacción cambia su signo.

4.1.1 Corriente túnel y gradiente de fuerzas en función de la distancia punta-muestra

Hemos estudiado la interacción entre una punta de fibra de carbono y una superficie de oro (111) mientras se acerca la punta a la superficie hasta alcanzar el régimen de túnel. Se ha empleado el modo de modulación de frecuencia (FM-AFM) [Albrecht'91] en el cual el diapasón se excita a su frecuencia de resonancia mediante un *phase locked loop* (PLL). Un gradiente de fuerzas atractivo (repulsivo) actuando entre punta y muestra produce un desplazamiento positivo (negativo) de la frecuencia de resonancia (panel superior en la Figura 3.5). En el límite de pequeña amplitud de oscilación el gradiente de fuerza puede relacionarse con el cambio en la frecuencia de resonancia [Giessibl'01] a través de la constante elástica efectiva del diapasón [Castellanos-Gomez'09]. La curva de fuerza *vs.* distancia puede obtenerse al integrar la curva de gradiente de fuerza *vs.* distancia. Se ha empleado una amplitud de oscilación de 0.2 nm_{RMS} para garantizar la validez de la aproximación de amplitud de oscilación pequeña. Cabe destacar que empleando puntas de fibra de carbono este tipo de curvas de interacción *vs.* distancia son completamente reproducibles, garantizando un excepcional funcionamiento en el modo AFM de operación.

El promedio temporal de la corriente túnel se ha medido simultáneamente con el cambio en la frecuencia de resonancia (panel inferior en la Figura 3.5) [Dürig'86, Oral'01, Rubio-Bollinger'04]. Hemos observado que se pueden alcanzar corrientes de hasta 100 pA en el régimen atractivo de fuerza, es decir, en el régimen de no-contacto. La curva de corriente túnel *vs.* distancia punta-muestra sigue una dependencia exponencial con dos constantes de decaimiento diferentes (véase el inserto en el panel inferior de la Figura 3.5). El valor de la altura de la barrera túnel (ϕ) deducido de la dependencia exponencial es 0.8 eV para las corrientes de menos de 100 pA. Nótese que valores menores que 1 eV de la altura de la barrera túnel son comunes en STM operando en condiciones ambiente [Meepagala'94] y se atribuyen al proceso de túnel tridimensional a través de una capa interfacial de agua presente en la unión túnel [Hahn'98]. La altura de la barrera túnel presenta un súbito decremento de 0.8 eV a 0.03 eV en torno a la distancia en que la fuerza cambia de signo, es decir cuando la punta y muestra están en contacto mecánico. Este resultado concuerda con trabajos anteriores en los que se sugería que la reducción drástica de la altura de la barrera se debe a la deformación inducida por las fuerzas repulsivas durante el contacto punta-muestra

[Hahn'98, Hong'98]. La conducción en el régimen repulsivo de fuerzas se ha atribuido al proceso de túnel a través de una barrera aislante [Hahn'98] formada por óxidos o adsorbatos en la superficie, típicamente presentes en las superficies en condiciones ambiente. Cuando la punta está en contacto con la capa de adsorbatos, los electrones pueden realizar un proceso de túnel a través de la barrera de adsorbatos. En el panel inferior de la Figura 3.5 se muestra también la medida del cambio del factor de calidad Q del diapasón. El factor de calidad cae un 40% antes de entrar al régimen de túnel. Este efecto se puede atribuir a diferentes fuentes tales como disipación óhmica [Denk'91, Stowe'99] o al desequilibrio de los brazos del diapasón inducido por el gradiente de fuerzas (Sección 6.2 del Capítulo 2) [Castellanos-Gomez'11].

4.1.2 Corriente túnel y gradiente de fuerzas en función del voltaje punta-muestra

Mediante la espectroscopía túnel de barrido (STS) se puede explorar la densidad local de estados electrónicos (LDOS) de una superficie con un STM. Esta técnica consiste en medir la dependencia de la conductancia túnel con el voltaje punta-muestra [Chen'88]. Hemos realizado medidas espectroscópicas empleando una punta de fibra de carbono y una superficie de oro (111). La Figura 3.6a (eje izqdo.) muestra el promedio de 32 curvas características corriente túnel vs. voltaje (curvas IV). La conductancia diferencial promedio se ha obtenido mediante la derivada numérica de las 32 curvas IV (eje dcho. de la Figura 3.6a). La forma parabólica de las curvas dI/dV se asemeja a la obtenida empleando puntas metálicas en superficies de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) [Klusek'98].

Si tanto la punta del STM/AFM como la muestra son materiales conductores, al acercarse lo suficiente forman un nanocondensador. El gradiente de fuerza electrostática entre las placas de este nanocondensador depende cuadráticamente del voltaje aplicado entre ellas [Glatzel'03]. Este gradiente de fuerzas alcanza un valor mínimo cuando el voltaje aplicado contrarresta el voltaje producido por la diferencia de funciones de trabajo ($\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_{\text{punta}}$). Este valor del voltaje recibe el nombre de potencial de contacto V_{CPD} . La Figura 3.6b muestra el cambio en la frecuencia de resonancia en función del la diferencia de voltaje punta-muestra. De un ajuste cuadrático a los datos experimentales podemos determinar que el valor del V_{CPD} es 150 ± 20 mV. Este valor es compatible con el V_{CPD} de 100-200 mV reportado en la literatura para islas de oro crecidas sobre HOPG

[Glatzel'03] y con el V_{CPD} de 130 mV medido con una punta de oro en una superficie de HOPG (material suplementario de la referencia [Yu'09].)

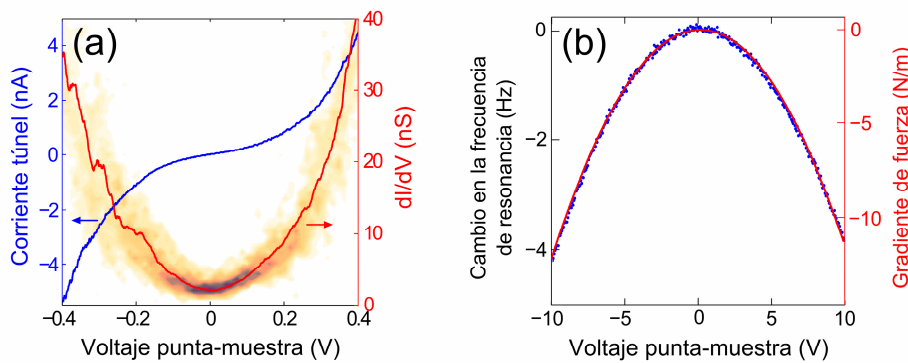


Figura 3.6: (a) Curva de corriente túnel vs. voltaje obtenida del promedio de 32 curvas individuales medidas sobre una superficie de Au (111). También se muestra la curva de conductancia túnel correspondiente (eje dcho.). El mapa de densidad obtenido de las 32 curvas dI/dV individuales indica la dispersión alrededor del valor promedio de dI/dV . Cuanto más oscura (clara) es una zona menos (más) dispersión tiene la conductancia diferencial. (b) Cambio en la frecuencia de resonancia del diapasón en función del voltaje punta-muestra. El potencial de contacto $V_{CPD} = 150$ mV se obtiene de la posición del vértice de la parábola. Parámetros: $k_{brazo} \sim 12000$ N/m; $f_0 = 31775$ Hz; $Q = 8295$; $A = 0.56$ nm_{RMS}; distancia punta-muestra ~ 2.1 nm (en la medida de fuerza electrostática).

4.2 Barridos en modos STM, AFM y STM/AFM

Se presentan imágenes de muestras bien conocidas y caracterizadas como oro evaporado o grafito HOPG para ilustrar la resolución lateral y estabilidad que se puede lograr con las puntas de fibra de carbono.

4.2.1 Modo STM

Hemos escogido una superficie recién exfoliada de grafito HOPG para determinar la resolución lateral que se puede conseguir con las puntas de fibra de carbono operando en modo STM.

3

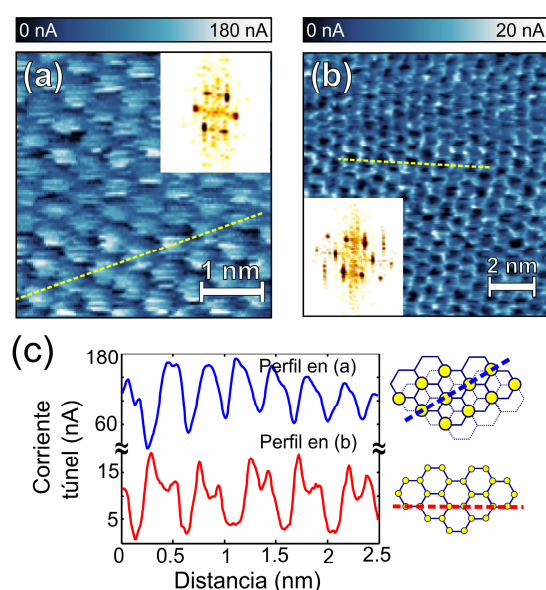


Figura 3.7: Imágenes de corriente túnel en el modo STM de altura constante de una superficie de HOPG recién exfoliada. (a) Red triangular. (b) Red hexagonal. Sus transformadas de Fourier se muestran como insertos. (c) Perfiles a lo largo de las líneas a trazos en (a) y (b). Un dibujo en (c) ilustra cómo la diferencia entre observar la red triangular o la hexagonal está causada por la interacción de la capa superficial con la capa subsuperficial. $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$.

La Figura 3.7 muestra unas imágenes en el modo STM de altura constante de una terraza atómicamente plana de HOPG. Se pueden observar las dos redes características del grafito, triangular (Figura 3.7a) y hexagonal (Figura 3.7b), ajustando la distancia punta-muestra. El hecho de que puedan observarse ambas redes se puede atribuir a que el plano de grafito de la superficie interaccione de distinta forma con los planos consecutivos [Ouseph'95, Paredes'01]. Debido al apilamiento AB del grafito, hay dos tipos de posiciones de los átomos de carbono, A y B. En los sitios-B, los átomos de carbono están sobre el centro de los hexágonos de la capa subsuperficial. En los sitios-A, los átomos de carbono están sobre otros átomos de carbono de la capa de grafito de debajo. Los átomos de carbono en los sitios-B tienen mayor contribución a la corriente túnel que los átomos en sitios-A lo cual explica la observación de una red triangular en medidas de STM (véanse las Figura 3.7a y c) [Tománek'87]. La interacción punta-muestra, sin embargo, puede reducir el acoplamiento de la capa superficial de grafito con las capas inferiores. En este caso todos los átomos en la superficie contribuyen de igual manera a la corriente túnel. Bajo estas circunstancias es posible resolver todos los átomos de carbono de la red (perfil en la Figura 3.7c) y por tanto se puede medir la red hexagonal con STM (Figura 3.7b). A pesar de que ya se han obtenido imágenes con resolución atómica del HOPG con otras puntas basadas en carbono [Colton'87, Ohmori'94, Rohlfing'07], la observación de las redes triangular y

hexagonal usando puntas basadas en carbono no se había reportado hasta la fecha.

4.2.2 Modo AFM

Para poner a prueba la resolución lateral y la estabilidad del microscopio STM/AFM equipado con puntas de fibra de carbono se ha usado una película de 30 nm de espesor de oro, evaporado térmicamente sobre una superficie de óxido de silicio. Hemos elegido esta muestra porque su estructura granulosa no puede resolverse con puntas poco afiladas.

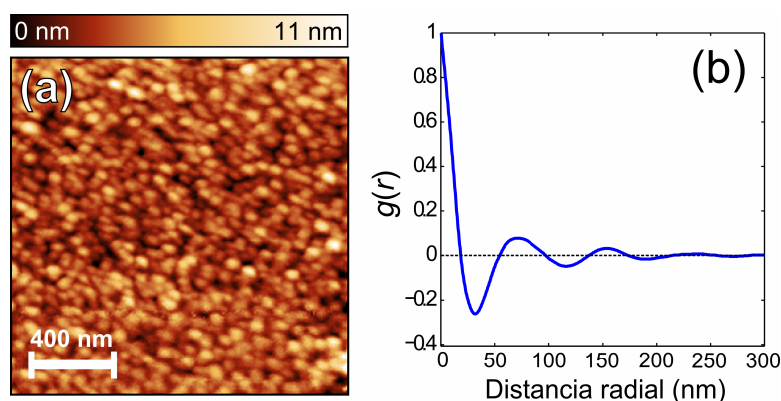


Figura 3.8: (a) Imagen de topografía en el modo FM-AFM de una superficie de oro rugosa. Parámetros: $k_{\text{brazo}} \sim 12000$ N/m; $f_0 = 32300$ Hz; $\Delta f = 2$ Hz; $Q = 8980$; $A = 0.28$ nm_{RMS}; $V_{\text{muestra}} = 10$ mV. (b) Función de autocorrelación radial $g(r)$ calculada de la imagen de topografía mostrada en (a).

La Figura 3.8a muestra una imagen de topografía AFM de una película fina de oro adquirida en el modo FM-AFM. Dada la ausencia de orden de largo alcance en la morfología de la muestra resulta conveniente emplear la función de autocorrelación radial $g(r)$ [Family'99] en lugar de la transformada de Fourier para analizar estadísticamente los datos topográficos (Figura 3.8b) [Family'99, Cruz'02, Sánchez'06]. El valor medio del radio de los granos de oro (18 ± 1 nm) se obtiene de la posición del primer cruce por cero de $g(r)$ [Family'99, Cruz'02]. La distancia media entre granos (70 ± 8 nm) se determina de la posición del primer máximo de $g(r)$ [Sánchez'06]. Nótese que se puede resolver espacialmente granos individuales de oro por el afilado de la punta. Usando la receta de afilado descrita en la Sección 3 obtenemos resultados similares en estas muestras. Resulta

ta notable que incluso en condiciones ambiente nuestra resolución lateral es comparable con la obtenida por Rychen *et al.* [Rychen'99]. En ese trabajo consiguieron resolver granos de oro de 30 nm de diámetro mediante un microscopio combinado STM/AFM, operado a bajas temperaturas $T = 2.5$ K, con una punta de tungsteno afilada electroquímicamente. Nótese que a bajas temperaturas el factor de calidad del diapasón es mucho mayor que a temperatura ambiente [Rychen'00], la deriva térmica es menos acusada y la presencia de gases contaminantes se reduce gracias al vacío criogénico.

3

4.2.3 Modo combinado STM/AFM

La misma película de oro se ha estudiado también en el modo STM dinámico [Hembacher'05, Berdunov'09] (Figura 3.9). En este modo se hace oscilar la punta con pequeña amplitud ($0.3 \text{ nm}_{\text{RMS}}$) y lo suficientemente cerca de la superficie como para establecer una corriente túnel. Se usa el promedio temporal de la corriente túnel como señal de control del circuito retroalimentado del STM para mantener la distancia punta-muestra constante y obtener la topografía de la superficie (Figura 3.9a). La resolución espacial en las imágenes de STM es habitualmente mayor que en las de AFM por la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia punta-muestra y porque la punta suele estar más próxima a la superficie durante los barridos STM.

Dado que en la Figura 3.9a los granos de la superficie de oro están mejor definidos que en la Figura 3.8a, podemos verificar los valores obtenidos anteriormente para el radio y distancia media entre granos de oro. El radio medio de los granos y su distancia media, obtenidos de la función de autocorrelación radial en la Figura 3.9c, son 19 ± 2 nm y 65 ± 12 nm respectivamente. Como vemos estos valores son compatibles con los obtenidos en la sección anterior mediante medidas en modo AFM.

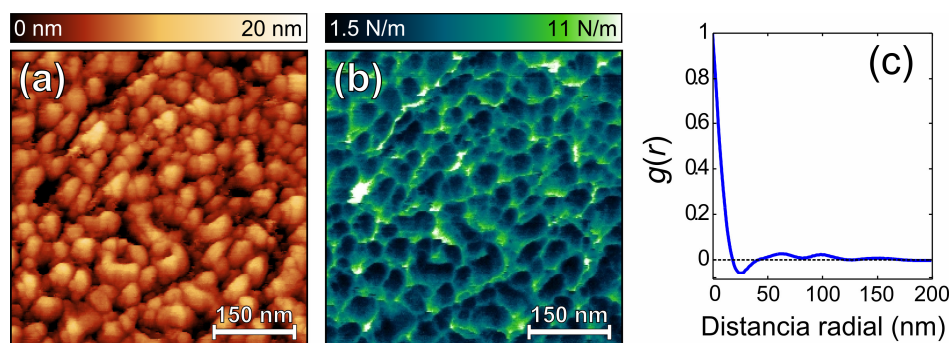


Figura 3.9: (a) Imagen de topografía de una película de oro evaporado adquirida en modo STM dinámico (b) Gradiente de fuerzas punta-muestra medido simultáneamente con la topografía. Parámetros: $\langle \Delta f \rangle \sim 5$ Hz; $A = 0.31$ nm_{RMS}; $\langle I \rangle = 1$ nA; $V_{\text{muestra}} = 100$ mV. (c) Función de autocorrelación radial $g(r)$ calculada de la imagen de topografía mostrada en (a).

3

El modo de STM dinámico ofrece la posibilidad de medir, además de la topografía STM, el cambio de la frecuencia de resonancia del diapasón (como en el modo FM-AFM). De este modo podemos estudiar los cambios en la interacción punta muestra durante un barrido en modo STM (Figura 3.9b). Aunque en el modo de corriente constante de operación del STM la distancia punta-muestra se mantiene constante, la imagen de gradiente de fuerza muestra contraste. El origen de este contraste está relacionado con la diferente dependencia con la distancia punta-muestra de la corriente túnel y el gradiente de fuerza.

4.3 Uso de puntas no-afiladas

Como se discutió en la Sección 3, las interacciones de largo alcance entre punta y muestra hacen necesario el uso de puntas afiladas para poder lograr alta resolución lateral en AFM. Sorprendentemente, hemos comprobado que incluso usando puntas de fibra de carbono no-afiladas (simplemente cortadas con unas tijeras) se puede operar de modo estable y reproducible en modos STM y AFM. Debido a la falta de deformaciones plásticas en las fibras de carbono, la acción de las tijeras hace que se deforman elásticamente hasta su fractura. En este proceso se pueden producir puntas con asperezas muy afiladas las cuales se pueden usar como puntas en medidas STM/AFM. En superficies planas o con ligera rugosidad se puede lograr alta resolución espacial, sin artificios inducidos por la punta, empleando puntas no-afiladas. La Figura 3.10 muestra unos ejemplos de imáge-

nes topográficas adquiridas en modo FM-AFM en una superficie de HOPG con escalones monoatómicos (Figura 3.10a), una superficie extraída de un DVD-R (Figura 3.10b) y una muestra de mica con nanopartículas de oro de 5 nm de diámetro (Figura 3.10c). En superficies de mayor rugosidad, no obstante, se puede conseguir mayor resolución lateral, estabilidad y reproducibilidad al emplear puntas afiladas electroquímicamente.

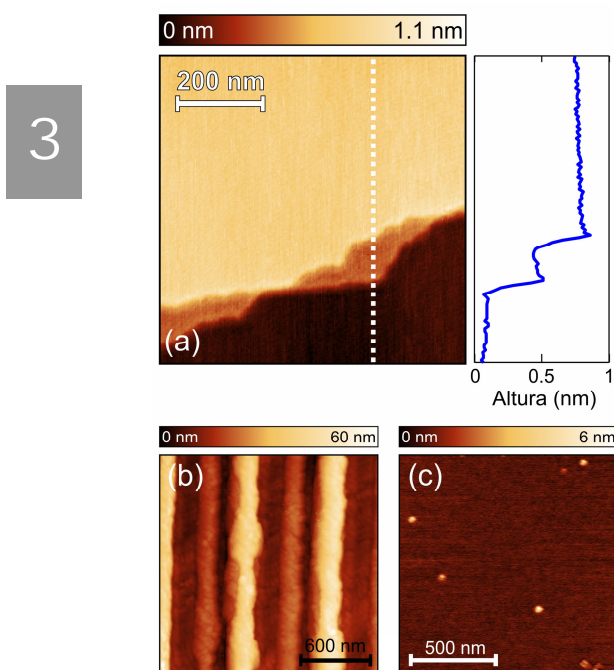


Figura 3.10: (a) Imagen de topografía de una superficie de HOPG con escalones monoatómicos adquirida en modo FM-AFM con una punta de fibra de carbono no-afilada. Al lado se muestra un perfil topográfico medido a lo largo de la línea a trazos. (b) y (c) Imágenes topográficas de una superficie de policarbonato extraída de un DVD-R y de nanopartículas de 5 nm de diámetro depositadas sobre una superficie de mica recién exfoliada respectivamente. Parámetros: $k_{\text{brazo}} \sim 12000 \text{ N/m}$; $f_0 = 32450 \text{ Hz}$; $\Delta f = 2 \text{ Hz}$; $Q = 9120$; $A = 0.7 \text{ nm}_{\text{RMS}}$.

4.4 Resistencia frente a choques accidentales punta-muestra

Las puntas de fibra de carbono no-afiladas presentan, además, una gran resistencia mecánica frente a choques accidentales de la punta contra la superficie. La Figura 3.11 (derecha) muestra la topografía AFM de una estructura de oro/titanio litografiada en una superficie de SiO_2 antes (arriba) y después (debajo) de chocar intencionadamente la punta de fibra de carbono en el SiO_2 . Para comparar, el mismo procedimiento se ha realizado por comparación con una punta no-afilada de PtIr (Figura 3.11, izquierda). Esta prueba se ha repetido bajo condiciones similares con más de 10 puntas no-afiladas de fibra de carbono, obteniendo resultados parecidos.

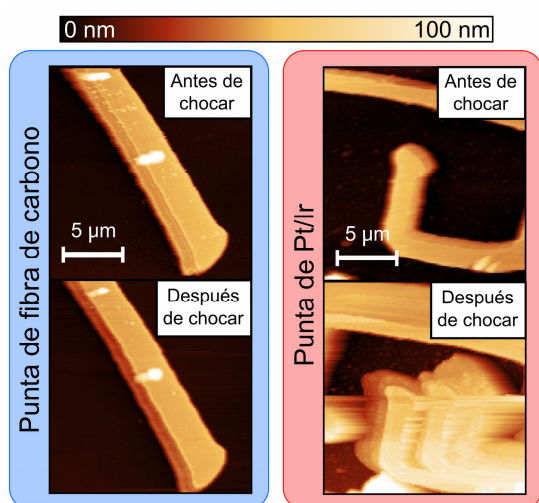


Figura 3.11: Topografía AFM de estructuras de oro/titanio litografiadas en una superficie de SiO₂. Arriba (abajo) se muestran las imágenes de topografía antes (después) de indentar la punta en el SiO₂ hasta alcanzar un cambio de 200 Hz en la frecuencia de resonancia del diapasón. El panel de la izquierda (derecha) muestra los resultados obtenidos empleando una punta de fibra de carbono (de Pt/Ir).

3

El choque tiene claramente un efecto más importante en la resolución de la imagen adquirida con la punta de Pt/Ir. Esto puede atribuirse a la deformación plástica (irreversible) del apex de la punta de Pt/Ir. Por otro lado, la fibra de carbono no sufre este tipo de deformaciones irreversibles gracias a su alto límite elástico. Las puntas de fibra de carbono también se muestran muy resistentes a los choques punta-muestra. Tras indentaciones severas, no obstante, la resolución lateral de las puntas de carbono afiladas se vuelve similar a la conseguida con puntas no-afiladas. Esto indica que durante la indentación se alcanza el límite elástico del apex, produciéndose una fractura limpia de la punta. Esta característica hace a las puntas de fibra de carbono muy útiles para su aplicación en microscopios STM/AFM diseñados para operar en entornos criogénicos o de ultra-alto vacío, en los cuales, cambiar la punta del STM/AFM puede llevar varias horas o días de trabajo.

5 Puntas de carbono como electrodos en electrónica molecular

Uno de los objetivos principales del campo multidisciplinar de la electrónica molecular es fabricar dispositivos basados en moléculas individuales. La estrategia más empleada para modificar las propiedades eléctricas y mecánicas de una unión molecular es el cambio en el diseño de la estructura de la molécula o de los grupos de anclaje. Sin embargo, la funcionalidad de una unión molecular depen-

3

de no sólo de las moléculas, sino también de los electrodos. Hasta ahora, el oro ha sido el material elegido por su escasa oxidación, incluso en condiciones ambientales. Sin embargo, el uso de este metal como electrodo para la electrónica molecular limita el tipo de sistemas moleculares que pueden ser estudiados y, a su vez, las funcionalidades que se pueden implementar. En este sentido, sería muy conveniente ampliar la lista de materiales que pueden ser utilizados como electrodos en uniones de una sola molécula [Smit'02, Kiguchi'08] y el carbono parece un candidato prometedor debido a su alta flexibilidad cuando se trata de enlaces.

En esta sección se explora la posibilidad de emplear puntas de carbono como electrodos para formar uniones moleculares. Mediante la técnica de la unión de rotura controlada con un STM (*STM-break junction*) hemos medido la conductancia eléctrica en varios centenares de uniones moleculares formadas por una molécula individual de octanotiol ($\text{CH}_3\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{-SH}$) suspendida entre dos electrodos. Estas uniones se forman al enlazar el grupo de anclaje tiol a un electrodo de oro y conectar el grupo metilo al electrodo formado por la punta de carbono.

5.1 Métodos experimentales

Para formar las uniones moleculares con un electrodo de carbono, hemos suplementado a un STM como el descrito en el Capítulo 1 con una punta de fibra de carbono. Las puntas de carbono, preparadas mecánicamente (Sección 4.3), se han pegado con un pegamento epoxídico conductor⁶ al porta-puntas del microscopio STM sobresaliendo 100 μm . La colocación de las puntas en el porta-puntas se realiza con un microposicionador XYZ y un microscopio estereoscópico.

Las uniones moleculares se obtienen al formar y romper de forma repetida un contacto entre la punta y un sustrato de oro cubierto con moléculas. Se han escogido octanotioles como sistema modelo porque reúnen las siguientes ventajas. Primero, se pueden obtener de modo rutinario monocapas autoensambladas (SAMs) de octanotioles, las cuales han sido ampliamente caracterizadas por estudios de STM [Poirier'94, Kobayashi'98, Sharma'08, Voznyy'09]. Segundo, los octanotioles son los alcanotioles más cortos (y por tanto más conductores) que

⁶ Pegamento epoxídico relleno de micropartículas de plata. Comprado en RS-Online. Número RS: 186-3616.

forman monocapas ordenadas en fase *standing-up* [Poirier'96]. Tercero, el fuerte enlace del grupo tiol con el sustrato de oro impide que la punta arranque las moléculas del sustrato durante la formación y rotura del contacto.

Las moléculas se han depositado sobre sustratos de oro⁷, los cuales han sido previamente tratados con solución piraña⁸ y recocidos con una llama de butano. Mediante este proceso, la superficie de oro se reconstruye formando terrazas atómicamente planas (111). Después, se deja incubar el sustrato durante 12 horas en una solución 1 mM de octanotiol⁹ en tolueno seguido por un aclarado y un baño de ultrasonidos en tolueno puro. Finalmente, la muestra se seca bajo un flujo de helio gas. Este procedimiento de fabricación produce típicamente monocapas autoensambladas altamente empaquetadas [Poirier'96].

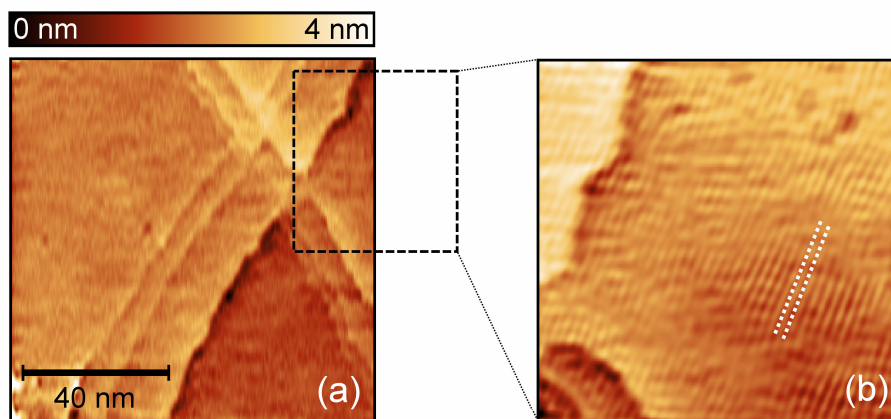


Figura 3.12: (a) Imagen de topografía, adquirida en el modo de corriente constante de un STM, de terrazas atómicamente planas de Au (111) cubiertas por una monocapa de octanotioles. (b) Detalle de la región marcada por el cuadrado a trazos en (a). Las líneas punteadas paralelas indican la dirección de las estructuras en forma de hilera. Parámetros: $I_{\text{túnel}} = 1.6 \text{ nA}$; $V_{\text{muestra}} = -300 \text{ mV}$.

⁷ Sustratos de oro sobre cuarzo Arrandee $11 \times 11 \text{ mm}^2$.

⁸ Mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en proporción 3:1, usada para eliminar los residuos orgánicos de las superficies.

⁹ Comprado en Sigma-Aldrich. Número de referencia: 471836.

5.2 Imágenes de monocapas de moléculas autoensambladas

La topografía de la monocapa autoensamblada de moléculas se estudia con en STM provisto de una punta de fibra de carbono, en el modo de corriente túnel constante. El valor típico de resistencia túnel empleado en las imágenes es de 187 M Ω . Las imágenes en la Figura 3.12 muestran grandes terrazas con forma triangular separadas por escalones monoatómicos. Estos son rasgos distintivos de las superficies reconstruidas de oro (111). Una imagen con mayor detalle (Figura 3.12b) muestra las características estructuras en forma de hilera producidas por el ensamblaje de los alcanotioles formando dominios moleculares [Poirier'94, Kobayashi'98, Sharma'08, Voznyy'09].

5.3 Medida de la conductancia de una molécula individual con una punta de carbono

Tras caracterizar la superficie de la SAM se llevan a cabo medidas de STM-*break junction* con la punta de carbono mediante los siguientes pasos. Se comienza desde una situación de no-contacto con una resistencia túnel > 200 M Ω con un voltaje de 100 mV aplicado a la punta. Para aproximar la punta a la superficie de un modo controlado se emplea el circuito retroalimentado de control del STM. El valor de referencia de la corriente túnel se reduce hasta un valor de 50 nA (resistencia túnel de 2 M Ω) en un lapso de tiempo de 200 ms. El movimiento de la punta es suficiente para producir un contacto suave punta-SAM sin llegar a tocar la superficie de oro. Tras establecer el contacto con la SAM, el circuito retroalimentado se apaga y la punta se retrae 2 nm de la superficie, a una velocidad de 60 nm/s, mientras se mide la corriente. Al comparar las imágenes de topografía STM antes y después de las indentaciones, observamos que indentaciones más profundas (valor de referencia del circuito retroalimentado del STM correspondiente a una resistencia túnel menor de 2 M Ω) causan daños irreversibles en la SAM mientras que las indentaciones que hemos llevado a cabo (resistencia túnel de 2 M Ω o mayor) no perturban la SAM. El ciclo de indentación-retracción se completa encendiendo de nuevo el circuito retroalimentado del STM. Este ciclo se repite 32 veces en el punto bajo estudio. Se han estudiado 20 puntos distintos de la muestra separados unos 50 nm.

En la Figura 3.13a se muestran varias curvas de conductancia en función de la distancia que se retrae la punta [curvas $G(z)$ de aquí en adelante]. Las curvas presentan un decaimiento exponencial de la conductancia con la distancia seguido por una región en la que la conductancia se mantiene aproximadamente constante, denominada plató de conductancia en la literatura. La presencia de un plató en valores concretos de conductancia es una señal distintiva de la formación de uniones moleculares [Xu'03a]. Cuando se retrae la punta, los platós se interrumpen con una caída súbita de la conductancia, indicando la ruptura de la unión [Rubio'96]. Las diferentes conformaciones de la molécula entre los electrodos producen las variaciones del valor de la conductancia al que aparecen los platós. Para estudiar todas las posibles conformaciones de la unión se requiere, por tanto, un análisis estadístico sobre un gran número de uniones moleculares. Hemos realizado un análisis estadístico en el que se representan todos los resultados medidos para todas las uniones, sin cribar curvas, en forma de un histograma de conductancia [Krans'93, Gonzalez'06].

La Figura 3.13b muestra el histograma de conductancia (azul oscuro) que presenta una joroba ancha centrada en $G = 8 \times 10^{-6} G_0$ y un fondo que decrece monótonamente. La joroba está relacionada con la presencia de platós de conductancia en las curvas $G(z)$ individuales. El fondo se puede atribuir a la conducción túnel a través de la SAM para $G > 1.5 \times 10^{-5} G_0$ o a túnel de vacío (bajo condiciones ambiente) tras romper la unión $G < 3 \times 10^{-6} G_0$. En las curvas $G(z)$ de la Figura 3.13a se observa que, a excepción del plató, la conductancia decrece exponencialmente con la retracción de la punta. Cabe notar además que la constante de decaimiento es diferente antes y después del último plató de conductancia. El valor medio de la altura aparente de la barrera túnel antes del plató es 0.6 – 1.0 eV. Tras romper la unión molecular, la altura media de la barrera es 1.0 – 1.4 eV compatible con el túnel de vacío en condiciones ambiente [Li'06].

3

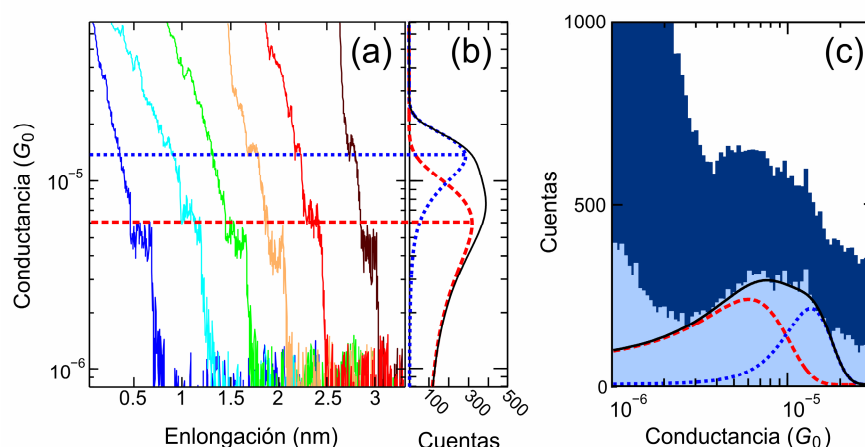


Figura 3.13: (a) Curvas de conductancia (desplazadas horizontalmente 0.5 nm por claridad) con platós de conductancia. Por debajo de una conductancia de $1.5 \times 10^{-6} G_0$ las medidas están limitadas por el nivel de ruido del amplificador de corriente. (c) Histograma de conductancia construido con 740 curvas $G(z)$ (azul oscuro) e histograma corregido (azul claro) tras sustraer la contribución de conducción por túnel (ref. [Xia'08]). El histograma corregido contiene la contribución de dos picos de conductancia. Los valores de conductancia más probables, asociados a estos picos, se obtienen mediante un ajuste a la suma de dos curvas Gaussianas. La curva roja a trazos y la azul punteada son las dos Gaussianas y la negra sólida es su suma. (b) El ajuste al histograma corregido se muestra verticalmente en el lado derecho de (a) para facilitar la relación entre los platós de conductancia de las curvas individuales y los picos de conductancia obtenidos del análisis estadístico.

Para sustraer el fondo debido a la conducción túnel, y así poder resolver mejor la estructura de la joroba del histograma de conductancia, hemos empleado el procedimiento descrito en la referencia [Xia'08]. Dado que la pendiente de la conductancia es menor en los platós que en las regiones de conducción por túnel, se puede eliminar la contribución del túnel al histograma de conductancia considerando sólo los intervalos de las curvas $G(z)$ cuya constante de decaimiento exponencial sea menor que un cierto valor umbral. El histograma corregido en la Figura 3.13b se ha obtenido de este modo usando un valor umbral que se corresponde con una altura aparente de barrera de 450 meV. El resultado final es que la contribución del túnel se ha reducido un factor 3-4 y ahora se puede resolver mejor la estructura de la joroba del histograma.

La joroba se puede ajustar a la suma de dos picos Gaussianos (en escala lineal de conductancia) cuyos centros están en $G_1 = (5.9 \pm 4.1) \times 10^{-6} G_0$ y $G_2 = (1.3 \pm 0.5) \times 10^{-5} G_0$. La presencia de múltiples picos en los histogramas de conductancia obtenidos en experimentos previos de *STM-break junction* se ha atribuido a un número variable de moléculas en la unión contribuyendo al transporte [Xu'03a]. El hecho de que el valor de G_2 sea el doble de G_1 sugiere que los platós de conductancia a G_2 se corresponden con el transporte a través de dos moléculas conectadas simultáneamente, cada una contribuyendo con conductancia G_1 .

Hemos comparado la conductancia de estas uniones moleculares individuales de oro-octanotiol-carbono con otros sistemas modelo. La conductancia de octanotioles entre dos electrodos de oro se ha obtenido mediante medidas en uniones moleculares relativamente grandes (400-1000 moléculas) [Wang'03, Liao'06]. La conductancia por molécula en estas uniones está en el rango $(8-70) \times 10^{-8} G_0$ que es más de un orden de magnitud menor que el valor que hemos obtenido para uniones oro-octanotiol-carbono. Además cabe destacar que los experimentos de unión de rotura con octanotioles y electrodos de oro muestran que tanto la conductancia como la probabilidad de formar una unión molecular son muy bajas [Li'06, Wu'08]. La manera habitual de proporcionar un buen contacto eléctrico y un fuerte enlace a los electrodos de oro es funcionalizar las moléculas con dos grupos de anclaje tipo tiol. En experimentos de unión de rotura con octanoditioles, la conductancia reportada para una molécula individual está en el rango $(1-25) \times 10^{-5} G_0$ [Cui'01, Xu'03a, Gonzalez'06, Li'06]. A pesar de la falta de grupos de anclaje específicos, el valor de la conductancia de octanotioles contactados con la punta de carbono es comparable al valor anterior. Esta comparación con otros sistemas modelo soporta la idoneidad de las puntas de fibra de carbono para contactar eléctricamente moléculas terminadas en grupos metilo.

5.4 Estudio mediante cálculos *ab initio* de uniones moleculares con puntas de carbono

La aparición de un plató en las curvas de conductancia sugiere la formación de un enlace químico entre el octanotiol y la punta de carbono. Sin embargo, no resulta evidente cómo una molécula terminada en un grupo metilo se puede enlazar a una estructura de carbono. La interacción entre alcanos y estructuras basa-

das en carbono como grafito se ha estudiado extensamente [Ilan'08, Yang'08]. Las conclusiones de estos trabajos, sin embargo, no son aplicables a nuestro caso debido a la baja dimensionalidad de nuestro sistema. Por este motivo resulta interesante explorar los distintos escenarios de enlaces mediante modelos teóricos.

Stefan Bilan y Linda A. Zotti, en el grupo del Prof. Juan Carlos Cuevas de la UAM, ha realizado simulaciones de este sistema en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT)¹⁰. En estas simulaciones se ha empleado un modelo mínimo en donde una molécula individual se acopla a una superficie de oro, modelizada como un pequeño agregado atómico, e interacciona con una punta formada por tres anillos bencénicos que simulan los planos grafiticos de la punta de carbono (izquierda en la Figura 3.14a). Se ha comprobado que aumentar el tamaño del electrodo de oro no cambia las conclusiones de la simulación. Con este modelo simplificado, se ha estudiado la interacción entre el alcanotiol y la punta de carbono en función de la separación entre ambos. Para ello, se parte de una geometría inicial en la que la molécula está completamente relajada frente al electrodo de oro y se coloca la punta a una cierta distancia de la molécula (en los ejemplos de la Figura 3.14 la molécula está entre medias de dos anillos de carbono). A continuación, se relaja la estructura manteniendo las posiciones tanto de la punta como de los átomos de oro para obtener la geometría de equilibrio.

Si se considera que la punta no está pasivada químicamente, para distancias mayores de 1.97 Å existe una repulsión débil entre la molécula y la punta de carbono. Sin embargo, si la punta se aproxima más, el último átomo de carbono de la molécula puede establecer un enlace con uno de los átomos de carbono de la punta (derecha en la Figura 3.14a). En este proceso, un átomo de hidrógeno del grupo metilo se transfiere a la punta. Las simulaciones sugieren que si la molécula penetra más entre los planos de grafito, se puede formar un enlace doble.

¹⁰ Código TURBOMOLE v6.1 [Ahlrichs'89] Ahlrichs, R., Bär, M., *et al.* *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system Turbomole*. Chem. Phys. Lett. 162, 165-169 (1989). Se ha usado un conjunto de bandas de valencia divididas con funciones de polarización y el funcional BP86 de intercambio-correlación [Perdew'86] Perdew, J. P. *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B 33, 8822-8824 (1986), [Becke'88] Becke, A. D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A 38, 3098-3100 (1988). Para describir las interacciones de van der Waals se ha empleado el procedimiento de la referencia [Grimme'04] Grimme, S. *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*. J. Comput. Chem. 25, 1463-1473 (2004).

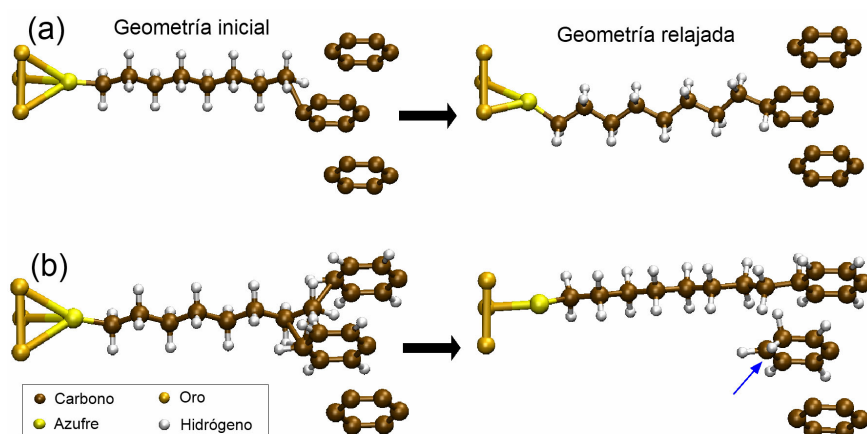


Figura 3.14: (a) La estructura de la izquierda muestra la geometría inicial considerada en las simulaciones DFT. La punta se ha simulado con tres anillos bencénicos paralelos y separados 3.345 Å (distancia entre planos del grafito). El extremo de la molécula se encuentra entre los dos anillos de carbono superiores y separado 1.96 Å de la punta. La superficie de oro se simula por un agregado de tres átomos. La molécula se enlaza en la posición *hollow*. La estructura de la derecha muestra la geometría obtenida tras relajar la estructura. (b) Igual que en el panel (a), pero para una geometría inicial en la que los átomos de carbono de la punta más cercanos al área de contacto se han saturado con átomos de hidrógeno. El último átomo de carbono del octanotiol penetra en la punta una distancia de 0.637 Å. El átomo de hidrógeno transferido a la punta se ha marcado con una flecha azul.

Del párrafo anterior se deduce que incluso en el caso en el que se comienza con una punta de carbono no-pasivada, la transferencia de hidrógenos de las moléculas a la punta durante las indentaciones terminaría por pasivarla. Por tanto en una situación más realista se considera el caso inicial de una punta pasivada con átomos de hidrógeno. En la Figura 3.14b se muestra un ejemplo en el que punta comienza con los enlaces más cercanos a la molécula ya pasivados. Tras la relajación de la estructura, el último átomo de carbono del octanotiol forma un enlace simple al transferir un átomo de hidrógeno a la punta. Nótese que en este caso el átomo de carbono de la punta involucrado en el enlace cambia su hibridación de sp^2 a sp^3 . En este caso, la formación del enlace requiere que la molécula penetre parcialmente en la punta. También se han estudiado los procesos de estiramiento de estas uniones, separando de forma escalonada la punta y el agregado de oro. Se observa con frecuencia que las uniones se rompen por la interfase oro-molécula, contrariamente a lo observado en los experimentos. Esto se debe, probablemente, a que en el modelo simplificado no se ha tenido en cuenta las molé-

culas vecinas de la SAM, que ayudan a la molécula a permanecer anclada al sustrato.

6 Conclusiones

Hemos llevado a cabo experimentos que demuestran, por primera vez, la viabilidad del uso de puntas de fibra de carbono en microscopía de sonda próxima y electrónica molecular.

3

Se han caracterizado las propiedades mecánicas y eléctricas de las fibras de carbono para determinar su conveniencia como puntas para microscopía combinada STM/AFM. Medidas simultáneas del gradiente de fuerza y la corriente túnel muestran que es posible establecer una corriente túnel apreciable en el régimen de fuerza atractiva. Esto demuestra que el ápex de la punta de carbono está limpio y no oxidado durante su operación en condiciones ambiente.

Para optimizar el funcionamiento en modos de microscopía de fuerzas atómicas y de fuerza electrostática, se ha desarrollado un procedimiento electroquímico para afilar las fibras de carbono. Se han conseguido de modo reproducible puntas con radios de curvatura por debajo de los 100 nm. Hemos empleado estas puntas para estudiar sistemas modelo, oro y grafito pirolítico, para demostrar su funcionamiento en los modos AFM, STM y STM/AFM. Hemos encontrado que las puntas de carbono se muestran mucho más resistentes a los choques accidentales punta-muestra que las puntas metálicas convencionales, las cuales tienden a deformarse plásticamente. Esto ha sido un avance considerable en el desarrollo de nuestro STM/AFM y un factor decisivo para poder llevar a cabo las medidas presentadas en el Capítulo 7 de esta tesis.

También hemos explorado la posibilidad de formar uniones moleculares empleando las puntas de fibra de carbono como electrodos. Para ello se ha medido la conductancia durante el estiramiento de cientos de uniones formadas por una molécula individual de octanotiol enlazada a un sustrato de oro por el grupo tiol y a la punta de carbono por el grupo metilo. Las curvas de conductancia vs. estiramiento muestran platós bien definidos que se reflejan en el histograma de conductancia como un pico en $5.9 \times 10^{-6} G_0$, que se corresponde con la conductancia

de una molécula. Las simulaciones DFT realizadas en el grupo del Prof. Juan Carlos Cuevas de la UAM, sugieren que los octanotioles se pueden conectar a la punta de carbono mediante la transferencia de un átomo de hidrógeno del grupo metilo y la formación de un enlace simple C-C.

- [Ahlrichs'89] Ahlrichs, R., Bär, M., *et al.* *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system Turbomole*. Chem. Phys. Lett. **162**, 165-169 (1989).
- [Albonetti'02] Albonetti, C., Bergenti, I., *et al.* *Electrochemical preparation of cobalt tips for scanning tunneling microscopy*. Rev. Sci. Instrum. **73**, 4254-4256 (2002).
- [Albrecht'91] Albrecht, T., Grütter, P., *et al.* *Frequency modulation detection using high- Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- [Arai'04] Arai, T., Gritschneider, S., *et al.* *Carbon tips as sensitive detectors for nanoscale surface and sub-surface charge*. Nanotechnology **15**, 1302-1306 (2004).
- [Becke'88] Becke, A. D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A **38**, 3098-3100 (1988).
- [Berdunov'09] Berdunov, N., Pollard, A. y Beton, P. *Dynamic scanning probe microscopy of adsorbed molecules on graphite*. Appl. Phys. Lett. **94**, 043110 (2009).
- [Binnig'86] Binnig, G., Quate, C. F. y Gerber, C. *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**, 930-933 (1986).
- [Binnig'82] Binnig, G. y Rohrer, H. *Scanning Tunneling Microscopy*. Helvetica Physica Acta **55**, 726-735 (1982).
- [Buchoux'09] Buchoux, J., Aimé, J., *et al.* *Investigation of the carbon nanotube AFM tip contacts: free sliding versus pinned contact*. Nanotechnology **20**, 475701 (2009).
- [Castellanos-Gomez'10] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Carbon fibre tips for scanning probe microscopy based on quartz tuning fork force sensors*. Nanotechnology **21**, 145702 (2010).
- [Castellanos-Gomez'11] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Force-gradient-induced mechanical dissipation of quartz tuning fork force sensors used in atomic force microscopy*. Ultramicroscopy **111**, 186-190 (2011).
- [Castellanos-Gomez'09] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy*. Nanotechnology **20**, 215502 (2009).
- [Colton'87] Colton, R., Baker, S., *et al.* *“Oxide-free” tip for scanning tunneling microscopy*. Appl. Phys. Lett. **51**, 305 (1987).
- [Cruz'02] Cruz, T. G. S., Kleinke, M. U. y Gorenstein, A. *Evidence of local and global scaling regimes in thin films deposited by sputtering: An atomic force microscopy and electrochemical study*. Appl. Phys. Lett. **81**, 4922 (2002).

- [Cui'01] Cui, X. D., Primak, A., *et al.* *Reproducible measurement of single-molecule conductivity*. *Science* **294**, 571 (2001).
- [Chen'88] Chen, C. *Theory of scanning tunneling spectroscopy*. *J. Vac. Sci. Technol., A* **6**, 319 (1988).
- [Chen'06] Chen, F. L. X., Hihath, J. H. Z. y Tao, N. *Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules*. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15874-15881 (2006).
- [Denk'91] Denk, W. y Pohl, D. *Local electrical dissipation imaged by scanning force microscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2171 (1991).
- [Dürig'86] Dürig, U., Gimzewski, J. y Pohl, D. *Experimental observation of forces acting during scanning tunneling microscopy*. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2403-2406 (1986).
- [Family'99] Family, F. *Scaling, percolation and coarsening in epitaxial thin film growth*. *Physica A* **266**, 173-185 (1999).
- [Finot'08] Finot, E., Passian, A. y Thundat, T. *Measurement of mechanical properties of cantilever shaped materials*. *Sensors* **8**, 3497-3541 (2008).
- [Giessibl'01] Giessibl, F. *A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 123 (2001).
- [Glatzel'03] Glatzel, T., Sadewasser, S. y Lux-Steiner, M. *Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy*. *Appl. Surf. Sci.* **210**, 84-89 (2003).
- [Gonzalez'06] Gonzalez, M. T., Wu, S., *et al.* *Electrical Conductance of Molecular Junctions by a Robust Statistical Analysis*. *Nano Lett.* **6**, 2238-2242 (2006).
- [Gorbunov'93] Gorbunov, A. A., Wolf, B. y Edelmann, J. *The use of silver tips in scanning tunneling microscopy*. *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2393-2394 (1993).
- [Grimme'04] Grimme, S. *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463-1473 (2004).
- [Guo'08] Guo, X., Gorodetsky, A. A., *et al.* *Conductivity of a single DNA duplex bridging a carbon nanotube gap*. *Nature Nanotech.* **3**, 163-167 (2008).
- [Hahn'98] Hahn, J., Hong, Y. y Kang, H. *Electron tunneling across an interfacial water layer inside an STM junction: tunneling distance, barrier height and water polarization effect*. *Appl. Phys. A* **66**, 467-472 (1998).

- [Hembacher'05] Hembacher, S., Giessibl, F. J., *et al.* *Local spectroscopy and atomic imaging of tunneling current, forces, and dissipation on graphite*. Phys. Rev. Lett. **94** (2005).
- [Hong'98] Hong, Y., Hahn, J. y Kang, H. *Electron transfer through interfacial water layer studied by scanning tunneling microscopy*. J. Chem. Phys. **108**, 4367 (1998).
- [Ilan'08] Ilan, B., Florio, G. M., *et al.* *Scanning tunneling microscopy images of alkane derivatives on graphite: Role of electronic effects*. Nano Lett. **8**, 3160-3165 (2008).
- [Johnson'87] Johnson, D. *Structure-property relationships in carbon fibres*. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 286-291 (1987).
- [Kahng'08] Kahng, Y., Choi, J., *et al.* *The role of an amorphous carbon layer on a multi-wall carbon nanotube attached atomic force microscope tip in making good electrical contact to a gold electrode*. Nanotechnology **19**, 195705 (2008).
- [Kergueris'99] Kergueris, C., Bourgoïn, J. P., *et al.* *Electron transport through a metal-molecule-metal junction*. Phys. Rev. B **59**, 12505 (1999).
- [Kiguchi'08] Kiguchi, M., Tal, O., *et al.* *Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes*. Phys. Rev. Lett. **101**, 46801 (2008).
- [Kim'06] Kim, P., Kim, J. H., *et al.* *Efficient electrochemical etching method to fabricate sharp metallic tips for scanning probe microscopes*. Rev. Sci. Instrum. **77**, 103706-5 (2006).
- [Klusek'98] Klusek, Z. *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the thermally oxidized (0001) basal plane of highly oriented pyrolytic graphite*. Appl. Surf. Sci. **125**, 339-350 (1998).
- [Kobayashi'98] Kobayashi, K., Horiuchi, T., *et al.* *STM studies on nanoscopic structures and electric characteristics of alkanethiol and alkanedithiol self-assembled monolayers*. Thin Solid Films **331**, 210-215 (1998).
- [Konishi'07] Konishi, H., Murata, Y., *et al.* *High-yield synthesis of conductive carbon nanotube tips for multiprobe scanning tunneling microscope*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 013703-6 (2007).
- [Krans'93] Krans, J. M., Muller, C. J., *et al.* *One-atom point contacts*. Phys. Rev. B **48**, 14721 (1993).
- [Li'08] Li, C., Pobelov, I., *et al.* *Charge transport in single Au| alkanedithiol| Au junctions: coordination geometries and conformational degrees of freedom*. J. Am. Chem. Soc. **130**, 318-326 (2008).

- [Li'06] Li, X., He, J., *et al.* *Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule - Electrode Contacts*. J. Am. Chem. Soc. **128**, 2135-2141 (2006).
- [Liao'06] Liao, J., Bernard, L., *et al.* *Reversible Formation of Molecular Junctions in 2D Nanoparticle Arrays*. Adv. Mater. **18**, 2444-2447 (2006).
- [Meepagala'94] Meepagala, S. y Real, F. *Detailed experimental investigation of the barrier-height lowering and the tip-sample force gradient during STM operation in air*. Phys. Rev. B **49**, 10761-10763 (1994).
- [Naber'99] Naber, A. *The tuning fork as sensor for dynamic force distance control in scanning near-field optical microscopy*. J. Microsc. **194**, 307-310 (1999).
- [Ng'09] Ng, B., Zhang, Y., *et al.* *Improve performance of scanning probe microscopy by balancing tuning fork prongs*. Ultramicroscopy **109**, 291-295 (2009).
- [Nguyen'01] Nguyen, C., Chao, K., *et al.* *Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors*. Nanotechnology **12**, 363-367 (2001).
- [Ohmori'94] Ohmori, T., Nagahara, L. A., *et al.* *Characterization of carbon material as a scanning tunneling microscopy tip for in situ electrochemical studies*. Rev. Sci. Instrum. **65**, 404-406 (1994).
- [Okabayashi'08] Okabayashi, N., Konda, Y. y Komeda, T. *Inelastic electron tunneling spectroscopy of an alkanethiol self-assembled monolayer using scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett. **100**, 217801 (2008).
- [Oral'01] Oral, A., Grimble, R., *et al.* *Quantitative atom-resolved force gradient imaging using noncontact atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **79**, 1915 (2001).
- [Ouseph'95] Ouseph, P., Poothackanal, T. y Mathew, G. *Honeycomb and other anomalous surface pictures of graphite*. Phys. Lett. A **205**, 65-71 (1995).
- [Paredes'01] Paredes, J., Mart nez-Alonso, A. y Tascon, J. *Triangular versus honeycomb structure in atomic-resolution STM images of graphite*. Carbon **39**, 476-479 (2001).
- [Perdew'86] Perdew, J. P. *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B **33**, 8822-8824 (1986).
- [Poirier'96] Poirier, G. E. y Pylant, E. D. *The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au (111)*. Science **272**, 1145-1145 (1996).
- [Poirier'94] Poirier, G. E. y Tarlov, M. J. *The c (4x2) superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on Au (111)*. Langmuir **10**, 2853-2856 (1994).

- [Postma'10] Postma, H. W. C. *Rapid Sequencing of Individual DNA Molecules in Graphene Nanogaps*. Nano Lett. **10**, 420-425 (2010).
- [Quek'07] Quek, S. Y., Venkataraman, L., *et al.* *Amine-Gold Linked Single-Molecule Circuits: Experiment and Theory*. Nano Lett. **7**, 3477-3482 (2007).
- [Reed'97] Reed, M. A., Zhou, C., *et al.* *Conductance of a Molecular Junction*. Science **278**, 252-254 (1997).
- [Ren'04] Ren, B., Picardi, G. y Pettinger, B. *Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching*. Rev. Sci. Instrum. **75**, 837-841 (2004).
- [Rohlfing'07] Rohlfing, D. y Kuhn, A. *Scanning Tunneling Microscopy of Electrode Surfaces Using Carbon Composite Tips*. Electroanalysis **19** (2007).
- [Roy'08] Roy, S., Vedala, H., *et al.* *Direct electrical measurements on single-molecule genomic DNA using single-walled carbon nanotubes*. Nano Lett. **8**, 26-30 (2008).
- [Rubio-Bollinger'04] Rubio-Bollinger, G., Joyez, P. y Agrait, N. *Metallic adhesion in atomic-size junctions*. Phys. Rev. Lett. **93**, 116803 (2004).
- [Rubio'96] Rubio, G., Agrait, N. y Vieira, S. *Atomic-sized metallic contacts: mechanical properties and electronic transport*. Phys. Rev. Lett. **76**, 2302-2305 (1996).
- [Rychen'01] Rychen, J. (2001). Combined low-temperature scanning probe microscopy and magneto-transport experiments for the local investigation of mesoscopic systems, Doktorarbeit, Swiss Federal Institute of Technology ETH Zürich.
- [Rychen'99] Rychen, J., Ihn, T., *et al.* *A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields*. Rev. Sci. Instrum. **70**, 2765 (1999).
- [Rychen'00] Rychen, J., Ihn, T., *et al.* *Operation characteristics of piezoelectric quartz tuning forks in high magnetic fields at liquid helium temperatures*. Rev. Sci. Instrum. **71**, 1695 (2000).
- [Sánchez'06] Sánchez, F., Infante, I. C., *et al.* *Surface roughening by anisotropic adatom kinetics in epitaxial growth of LaO. 67CaO. 33MnO3*. Surf. Sci. **600**, 1231-1239 (2006).
- [Sharma'08] Sharma, M., Komiyama, M. y Engstrom, J. R. *Observation from scanning tunneling microscopy of a striped phase for octanethiol adsorbed on Au (111) from solution*. Langmuir **24**, 9937 (2008).
- [Smit'07] Smit, R., Grande, R., *et al.* *A low temperature scanning tunneling microscope for electronic and force spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 113705 (2007).

- [Smit'02] Smit, R. H. M., Noat, Y., *et al.* *Measurement of the conductance of a hydrogen molecule.* Nature **419**, 906-909 (2002).
- [Stowe'99] Stowe, T., Kenny, T., *et al.* *Silicon dopant imaging by dissipation force microscopy.* Appl. Phys. Lett. **75**, 2785 (1999).
- [Tománek'87] Tománek, D., Louie, S., *et al.* *Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite.* Phys. Rev. B **35**, 7790-7793 (1987).
- [Uchihashi'05] Uchihashi, T., Higgins, M., *et al.* *Quantitative measurement of solvation shells using frequency modulated atomic force microscopy.* Nanotechnology **16**, 49 (2005).
- [Uehara'01] Uehara, Y., Fujita, T., *et al.* *Superconducting niobium tip for scanning tunneling microscope light emission spectroscopy.* Rev. Sci. Instrum. **72**, 2097-2099 (2001).
- [Ulrich'06] Ulrich, J., Esrail, D., *et al.* *Variability of conductance in molecular junctions.* J. Phys. Chem. B **110**, 2462-2466 (2006).
- [Voznyy'09] Voznyy, O. y Dubowski, J. J. *c(4 Å— 2) Structures of Alkanethiol Monolayers on Au (111) Compatible with the Constraint of Dense Packing.* Langmuir **25**, 7353-7358 (2009).
- [Wang'03] Wang, W., Lee, T. y Reed, M. A. *Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices.* Phys. Rev. B **68**, 035416 (2003).
- [Wei'08] Wei, H., Kim, S., *et al.* *Control of length and spatial functionality of single-wall carbon nanotube AFM nanoprobe.* Chem. Mater. **20**, 2793-2801 (2008).
- [Wu'08] Wu, S., Gonzalez, M. T., *et al.* *Molecular junctions based on aromatic coupling.* Nature Nanotech. **3**, 569-574 (2008).
- [Xia'08] Xia, J. L., Diez-Perez, I. y Tao, N. J. *Electron Transport in Single Molecules Measured by a Distance-Modulation Assisted Break Junction Method.* Nano Lett. **8**, 1960-1964 (2008).
- [Xu'03a] Xu, B. y Tao, N. J. *Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions.* Science **301**, 1221 (2003a).
- [Xu'03b] Xu, M., Takano, Y., *et al.* *The fabrication of MgB₂ superconducting STM tips.* Physica C **388**, 117-118 (2003b).
- [Yang'08] Yang, T., Berber, S., *et al.* *Self-assembly of long chain alkanes and their derivatives on graphite.* J. Chem. Phys. **128**, 124709 (2008).

- [Yao'08] Yao, J., Yu, W. y Pan, D. *Tensile strength and its variation of PAN-based carbon fibers. III. Weak-link analysis*. J. Appl. Polym. Sci. **110**, 3778-3784 (2008).
- [Yeong'06] Yeong, K., Boothroyd, C. y Thong, J. *The growth mechanism and field-emission properties of single carbon nanotips*. Nanotechnology **17**, 3655-3661 (2006).
- [Yu'09] Yu, Y. J., Zhao, Y., *et al.* *Tuning the graphene work function by electric field effect*. Nano Lett. **9**, 3430-3434 (2009).
- [Zhao'08] Zhao, M., Sharma, V., *et al.* *Ultrasharp and high aspect ratio carbon nanotube atomic force microscopy probes for enhanced surface potential imaging*. Nanotechnology **19**, 235704 (2008).

PARTE II:

CRISTALES BIDIMENSIONALES
DE ESPESOR ATÓMICO

4

FABRICACIÓN DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO

Se ha desarrollado un procedimiento que permite fabricar cristales bidimensionales de espesor atómico mediante exfoliación mecánica a partir de materiales con propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas muy diversas (Sección 4). En particular, se han fabricado láminas de tan sólo una capa de espesor de grafeno (portadores de carga tipo fermiones de Dirac), MoS₂ (semiconductor con un *gap* de 1.6 eV), NbSe₂ (semimetal a temperatura ambiente y superconductor por debajo de $T = 7.2$ K) y mica moscovita (aislante eléctrico) (Sección 7). También se ha implementado un método para contactar eléctricamente los cristales bidimensionales y así permitir el estudio de sus propiedades electrónicas (Sección 8).

La posibilidad de fabricar láminas de espesor atómico de materiales tan diversos abre la puerta a estudios de las propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas de cristales bidimensionales. En esta tesis se han investigado las variaciones locales de las propiedades electrónicas de láminas de grafeno mediante microscopía de sonda próxima (Capítulo 7), las propiedades mecánicas de nanomembranas de MoS₂ (Capítulo 6) y se ha determinado el índice de refracción de cristales bidimensionales de grafeno, MoS₂, NbSe₂ y mica (Capítulo 5).

1 Introducción

4

El grafeno es posiblemente la forma alotrópica del carbono más estudiada teóricamente puesto que se trata del punto de partida para muchos de los cálculos realizados sobre grafito, nanotubos de carbono o fullerenos. Sin embargo, no fue hasta el año 2004 cuando Kostya Novoselov y André Geim aislaron experimentalmente este material [Novoselov'04]. Sus exóticas propiedades electrónicas [Neto'09] y la posibilidad de fabricar láminas de grafeno de alta calidad cristalina mediante una sencilla técnica, la exfoliación micromecánica [Novoselov'04], han sido los detonantes para que gran número de grupos de investigación se centrasen en el estudio de este material. Esto explica los grandes avances conseguidos en este corto periodo de tiempo. Tanto es así que sólo 6 años después del hallazgo del grafeno, el Premio Nobel de Física de 2010 fue otorgado a André Geim y Kostya Novoselov por sus revolucionarios descubrimientos sobre el grafeno como la observación de un fuerte efecto campo ambipolar [Novoselov'04], la fenomenología de portadores de carga tipo fermiones de Dirac [Novoselov'05b] o de el efecto Hall cuántico anómalo [Zhang'05, Novoselov'07] entre otros.

Casi simultáneamente a la fabricación de las primeras láminas de grafeno mediante exfoliación micromecánica, Novoselov *et al.* también fabricaron otros cristales bidimensionales de espesor atómico a partir de materiales laminares parecidos al grafito (BN hexagonal, MoS₂, NbSe₂ y Bi₂Sr₂CaCu₂O_x) [Novoselov'05a]. Sin embargo, estos otros materiales han pasado casi desapercibidos, a la sombra de su ‘material hermano’: el grafeno. En la actualidad se encuentran pocos trabajos en la literatura centrados en estudiar esta gran familia emergente de cristales bidimensionales tales como el NbSe₂ [Staley'09], el MoS₂ [Ayari'07, Lee'10a, Mak'10, Splendiani'10, Wei'10] o el BN hexagonal [Li'09a, Song'10].

El principal motivo para esta baja proliferación de trabajos en otros cristales 2D es la falta de procedimientos para identificar de modo rápido y efectivo los cristales de espesor atómico. Esto mismo ocurrió incluso con el grafeno durante los primeros años tras su descubrimiento. Prueba de ello es que el número de trabajos experimentales en grafeno ha crecido vertiginosamente a raíz de la aparición de múltiples trabajos, publicados en el año 2007, en los que se detalla el

procedimiento para localizar las láminas de grafeno [Blake'07, Casiraghi'07, Jung'07, Roddaro'07] mediante microscopía óptica. Esto ilustra la necesidad de estudiar sistemáticamente el contraste óptico de otros cristales bidimensionales, permitiendo su identificación mediante microscopía óptica (véase el Capítulo 5).

2 Exfoliación micromecánica

El origen de esta técnica de fabricación de cristales de espesor atómico se remonta al año 1972 con los trabajos pioneros de Frindt [Frindt'72]. En estos trabajos, no obstante, tan solo existían indicios indirectos de la presencia de cristales de espesor atómico.

La clave del éxito del trabajo de Novoselov *et al.* [Novoselov'04, Novoselov'05a] es el uso de un procedimiento para identificar los cristales de grafeno mediante microscopía óptica. Este procedimiento se basa en que los cristales finos de grafito son lo suficientemente transparentes como para añadir un cierto camino óptico, cambiando su color de interferencia respecto al del sustrato en el que se depositan. Además este efecto puede potenciarse escogiendo el sustrato adecuado, como una oblea de silicio con una capa de unos 300 nm de SiO₂ [Blake'07, Roddaro'07] (para más detalle véase la Sección 1.3 del Capítulo 5). Tras localizar estos cristales de grafeno por microscopía óptica se emplean otras técnicas, como la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) o microscopía Raman con micro haz, para determinar incuestionablemente su espesor o número de capas.

La implementación más moderna de la exfoliación micromecánica consiste en pegar el cristal laminar bajo estudio, HOPG por ejemplo, a una cinta adhesiva y emplear otra cinta adhesiva para exfoliar repetidamente el cristal. Para transferir los cristales resultantes hay que adherir la cinta que los contiene al sustrato y retirar lentamente. A pesar de su sencillez, este método ha demostrado ser suficiente para conseguir cristales de grafeno con altas movilidades de sus portadores de carga, permitiendo incluso la observación del efecto Hall cuántico a temperatura ambiente [Novoselov'07]. Es evidente que la simplicidad de esta técnica unida a los excelentes resultados que proporciona han sido factores decisivos para su éxito. No obstante, son dos sus principales desventajas. La primera es la

falta de control sobre el resultado: no hay modo de controlar la posición, área o forma de los cristales fabricados, por lo que esta técnica resulta inviable para la fabricación de micro dispositivos a escala industrial aunque no para la investigación fundamental. La segunda es que el uso de cinta adhesiva durante el procedimiento puede contaminar el sustrato y eventualmente los cristales 2D [Moser'09] (véase la Figura 4.1), alterando de modo dramático las propiedades que son sujeto de estudio [Bruna'09a].

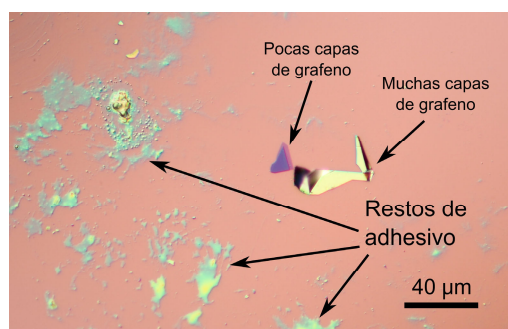


Figura 4.1: Micrografía óptica de una muestra de pocas capas de grafeno fabricada mediante exfoliación micro-mecánica con cinta adhesiva. Los restos de adhesivo en la superficie son claramente visibles. *Nota: la muestra es cortesía de Menno Poot (TU Delft).*

4

3 Otras técnicas de fabricación de cristales 2D

Tras las prometedoras propiedades encontradas en dispositivos basados en grafeno exfoliado, se ha realizado una fuerte inversión para lograr una fabricación de cristales de grafeno más controlada, que haga posible la fabricación de dispositivos a escala industrial. Así, la mayor parte de las técnicas desarrolladas en los últimos años se han centrado en resolver la falta de control de la exfoliación micromecánica. Algunos de los métodos más exitosos son la reducción/reparación del óxido de grafeno [Gómez-Navarro'07, Stankovich'07, Paredes'08, López'09], el crecimiento epitaxial de grafeno (en SiC [Berger'04] o en metales como Pt [Sasaki'00], Pd [Kwon'09], Ir [Coraux'09], Rh [Fonin'10], Ru [Sutter'08, Vázquez de Parga'08], Cu [Li'09b] y Ni [Kim'09]) o la transferencia del grafeno epitaxial a un sustrato arbitrario [Reina'08, Lee'10b].

Mediante la reducción/reparación de óxido de grafeno es posible obtener suspensiones de cristales de grafeno, listas para depositar en una superficie arbitraria. El área típica de estos cristales es de $1 \mu\text{m}^2$ y sus propiedades electrónicas y

mecánicas son cercanas a las del grafeno exfoliado pero suelen presentar una gran densidad de defectos a escala atómica. El crecimiento epitaxial del grafeno sobre SiC permite fabricar láminas de grafeno de tamaño macroscópico sobre una superficie aislante. El contrapunto de esta técnica es que debido al crecimiento epitaxial del grafeno, el acoplamiento de éste con el sustrato es mayor que en el caso del grafeno exfoliado y depositado sobre SiO₂. En el caso del grafeno crecido epitaxialmente sobre superficies metálicas, el empleo de un sustrato metálico dificulta la fabricación de dispositivos electrónicos. Los procedimientos por los que se transfiere grafeno crecido por *chemical vapor deposition* (CVD) sobre superficies de Cu o Ni a una superficie aislante permiten actualmente fabricar láminas de grafeno de varios centímetros de lado. La movilidad de los portadores de carga en estas láminas, sin embargo, no alcanzan los valores conseguidos con grafeno exfoliado debido a la presencia de multitud de fronteras de grano.

Entre los pocos métodos desarrollados para reducir la contaminación de las láminas 2D fabricadas por exfoliación micromecánica podemos destacar el desarrollado por [Sidorov'07] que se basa en el uso de un fuerte campo electrostático para exfoliar el grafeno sin necesidad de emplear ningún adhesivo. El uso de esta técnica, sin embargo, requiere una instrumentación muy específica, dificultando su implementación en muchos laboratorios.

4 Exfoliación micromecánica mediante sellos de silicona viscoelástica

Durante esta tesis hemos desarrollado una técnica para reducir la contaminación producida por los adhesivos empleados en la exfoliación micromecánica. El procedimiento está inspirado en la técnica de litografía blanda (*soft lithography* o *nanoimprinting*) [Meitl'06, Kim'10] en la que se emplea un sello de un material viscoelástico para transferir objetos microscópicos desde una superficie donora a una receptora.

El principio de funcionamiento se basa en que el material viscoelástico comienza a fluir lentamente al ponerse en contacto prolongado con el sustrato do-

nor, rellenando las grietas y pequeñas imperfecciones de los objetos que hay sobre la superficie. Al retirar el sello súbitamente éste se comporta como un sólido elástico, siendo capaz de arrancar los microobjetos de la superficie donora. Para transferir los objetos, el sello con esos objetos se pone en contacto con la superficie receptora. Retirando el sello muy lentamente, se permite que el material viscoelástico fluya fuera de las grietas e imperfecciones y los objetos se adhieren preferentemente a la superficie receptora. La transferencia se puede llevar a cabo empleando sellos lisos o micro/nanoestructurados que contactan y transfieren los objetos del sustrato donador siguiendo el patrón definido en el sello [Meitl'06]. El uso de sellos viscoelásticos permite ajustar el proceso de despegado y transferencia, seleccionando parámetros como la presión que se ejerce sobre el sello, la velocidad de despegado así como estructurando la superficie del sello.

4

Hemos encontrado que los sellos viscoelásticos pueden emplearse también para exfoliar cristales laminares tales como grafito, dicalcogenuros y mica. El principio de funcionamiento es muy similar al descrito en el párrafo anterior. En contacto prolongado con un cristal laminar, el material viscoelástico fluye rellenando las grietas e imperfecciones de la superficie. Y al retirar el sello súbitamente el material viscoelástico se comporta como un sólido elástico, arrancando parte del cristal al que se había amoldado.

Para fabricar cristales bidimensionales de espesor atómico primero se exfolia una muestra macroscópica de un material laminar presionando la superficie del sello de PDMS contra la superficie del cristal y despegando el sello súbitamente (véase la parte izquierda de la 2a). La 2c muestra una fotografía de la superficie de un sello de PDMS tras exfoliar un cristal de MoS_2 . El material que se ha exfoliado se transfiere después a una muestra de silicio con una capa de 285 nm de SiO_2 crecida térmicamente presionando el sello contra la superficie y despegándolo lentamente (~ 5 s para despegar completamente el sello de la superficie). Se usa otro sello de PDMS limpio para exfoliar de nuevo los cristales transferidos anteriormente en la superficie de SiO_2 . De este modo se elimina la mayor parte de los cristales gruesos de la superficie dejando sólo cristales de espesor nanométrico y además algunos de los cristales más finos son exfoliados una vez más, dando como resultado cristales aún más finos. Esta técnica sigue siendo tan sencilla como la exfoliación micromecánica convencional pero se hemos substituido el

uso de una cinta adhesiva por un material viscoelástico, incrementando la limpieza de los cristales 2D fabricados.

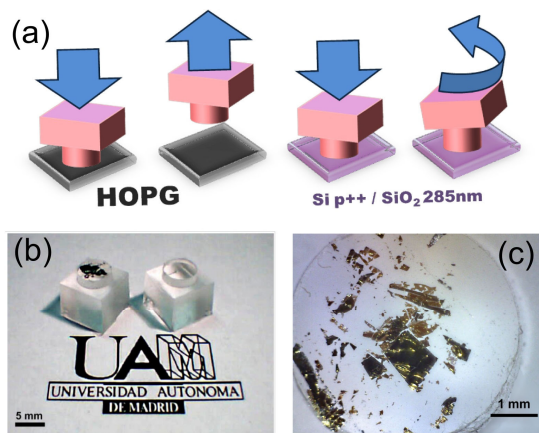


Figura 4.2: (a) Diagrama esquemático del proceso de exfoliación micromecánica empleando sellos de PDMS en lugar de cinta adhesiva. (b) Fotografía de dos sellos de PDMS antes (derecha) y después (izquierda) de exfoliar un cristal de grafito. (c) Fotografía de la superficie de un sello de PDMS tras exfoliar un cristal de MoS_2 .

4.1 Fabricación de los sellos viscoelásticos

El material viscoelástico que hemos empleado para fabricar los sellos es poli(dimetil)-siloxano (PDMS) [Moreno-Moreno'09, Castellanos-Gomez'10], un tipo de silicona de uso extendido en litografía blanda. La fabricación de los sellos se basa en el moldeado y curado del elastómero Sylgard®184 de Dow Corning siguiendo los siguientes pasos:

1. Se emplea un molde para dar una forma manejable a los sellos de viscoelásticos de PDMS.
2. Se presiona el molde contra una superficie limpia y plana como un portamuestras de vidrio o un substrato de silicio. La parte del sello que será empleada para exfoliar los cristales es la que está en contacto con esta superficie limpia y plana (superficie de trabajo).

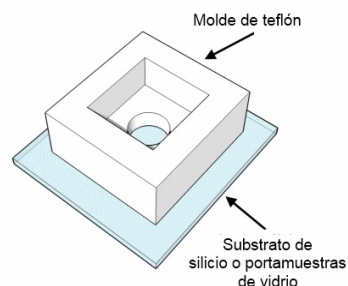


Figura 4.3: Dibujo del montaje empleado para moldear los sellos de PDMS.

3. Se mezcla la base de polímero Sylgard®184 y el agente de curado en una proporción 10:1 en peso.
4. Se rellena el molde con la mezcla de Sylgard®184.
5. El molde relleno con la mezcla se pone en una campana de vacío (500 mbar durante una hora) para desgasificar la mezcla. De este modo retiramos las burbujas que pueden hacer que la superficie de trabajo quede rugosa.
6. La mezcla en el molde se cura en un horno a 60°C durante 24 horas.
7. Se desmolda el sello. Usando un molde de teflón se facilita este proceso, evitando que el sello se rompa.

4

Los sellos resultantes son como los mostrados en la 2b.

5 Localización óptica de los cristales 2D

La exfoliación micromecánica permite fabricar cristales de espesor atómico de alta calidad. Sin embargo, el reto a resolver es detectar la presencia de estos cristales de espesor atómico. Hay que tener en cuenta que mediante exfoliación micromecánica se depositan de modo incontrolado cristales de unas $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en sustratos con un área más de 100 000 veces mayor. Además, durante la fabricación también se depositan cristales de mayor espesor. Se necesita, por tanto, una técnica que permita explorar un sustrato de unos $5 \times 5 \text{ mm}^2$ en cuestión de minutos y distinguir los cristales más finos de los más gruesos. En la Sección 2 se mencionó que Novoselov *et al.* reportaron que el grafeno sobre un sustrato de 300 nm SiO_2/Si se puede visualizar con un microscopio óptico. Además, el color que presentan estos cristales 2D depende del número de capas, permitiendo localizar cristales de pocas capas de espesor [Blake'07, Roddaro'07, Bruna'09b, Wang'09, Castellanos-Gomez'10]. Los cristales más finos se caracterizan por tener un contraste muy tenue, cercano al del sustrato. Una vez localizados, estos candidatos pueden estudiarse con otras técnicas complementarias para comprobar su espesor (como AFM). En el siguiente capítulo se presenta una explicación más detallada de la visibilidad de láminas bidimensionales de espesor atómico.

Se ha empleado un microscopio óptico Nikon Eclipse LV100 para explorar las superficies tras la transferencia de los cristales 2D. Para registrar las imágenes de microscopía óptica de las láminas de espesor atómico fabricadas, hemos adaptado una cámara digital de alta resolución en el trinocular del microscopio (Sección 1.1 del capítulo siguiente).

El microscopio está dotado con objetivos CFI60 LU Plan BD de 5×, 20× y 50× aumentos y CFI60 LU Plan EPI ELWD de 20× y 50× aumentos. Los objetivos BD son compatibles con el modo de iluminación de campo oscuro¹ pero su distancia de trabajo es bastante reducida (1 mm para el objetivo 50×). Los objetivos EPI ELWD, por el contrario, no permiten emplear el modo de campo oscuro pero se caracterizan por tener una gran distancia de trabajo (10.1 mm para el objetivo 50×). Esta característica resulta imprescindible para poder colocar máscaras sobre la superficie para fabricar contactos eléctricos en los cristales 2D (véase la Sección 8). Este microscopio permite también emplear iluminación diascópica (modo de transmisión) y dispone de un módulo para microscopía de contraste de fase y de luz polarizada. Además, es posible seleccionar la longitud de onda de iluminación mediante el uso de filtros ópticos con un reducido ancho de banda (10 nm). Esto facilita el análisis cualitativo de las imágenes de microscopía óptica (Capítulo 5).

6 Localización de los cristales 2D mediante AFM

La topografía de cristales 2D, previamente seleccionados por microscopía óptica, se ha estudiado mediante un microscopio AFM. Las medidas de AFM se han llevado a cabo en condiciones ambiente con un microscopio AFM *Nanotec Cervantes*. La electrónica de control y el software empleados para operar el microscopio han sido desarrollados en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM. Este microscopio AFM emplea un microfleje como sensor de fuerzas y un sistema de detección de la deflexión del fleje basado en un haz láser y un fo-

¹ Técnica que consiste en iluminar la muestra con luz no-coaxial que no es recogida por el objetivo y por tanto no forma parte de la imagen. La imagen se forma únicamente por la luz esparcida por la muestra bajo estudio. Con esta técnica se realzan los bordes, escalones y estructuras afiladas en la muestra. Puede resultar muy conveniente para comprobar la presencia de cristales de espesor atómico cuando éstos son muy transparentes o cuando se han depositado sobre un sustrato no optimizado para su identificación óptica.

totiodo [Meyer'90]. El ancho de banda del fotodiodo (1 MHz) permite operar el microscopio en modos de modulación de la amplitud (AM-AFM) y modulación de la frecuencia (FM-AFM) además del modo de contacto (C-AFM). Para emplear los modos dinámicos hemos suplementado el microscopio con un controlador Nanonis OC4 *oscillation controller* que cuenta con un amplificador *lock-in* y un *phase locked loop* (PLL) digitales. Este controlador de oscilación puede muestrear señales de frecuencias de cientos de kilohercios gracias a sus conversores analógico/digital con 14-bit de resolución y una frecuencia de muestreo de 40 Megamuestras/s.

Para poder situar la punta del AFM sobre un cristal 2D, previamente localizado con microscopía óptica, necesitamos que el AFM disponga de microposicionadores para mover la punta del AFM y de un microscopio óptico acoplado para monitorizar la posición de la punta respecto de la superficie de la muestra. El microscopio AFM Nanotec Cervantes tiene dos microposicionadores gruesos con un rango de desplazamiento de $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ que permiten establecer la posición de la punta del AFM sobre la superficie de la muestra, con una precisión de unos $5\text{ }\mu\text{m}$. Nótese que la resolución del posicionador es menor que el área de barrido del piezotubo empleado $15 \times 15\text{ }\mu\text{m}^2$, haciendo posible la colocación de la punta. Además, la cabeza del AFM Nanotec Cervantes dispone de un acceso óptico normal a la superficie de la muestra. Para visualizar la posición del fleje a través de este acceso óptico hemos adaptado un microscopio óptico² con una cámara digital de alta resolución³. Este sistema óptico se acopla en una montura óptica con traslación XYZ ⁴ ($\pm 2\text{ mm}$ de rango de desplazamiento) para facilitar el enfoque y alineamiento del microscopio óptico con el fleje. Se ha escogido este microscopio óptico porque dispone de iluminación coaxial y tiene una gran distancia de trabajo (entre 90 mm y 75 mm). La magnificación primaria es ajustable entre $2\times$ y $16\times$, obteniendo un campo de visión entre 2.8 mm y 400 μm . Esto facilita el encontrar los cristales 2D que deseamos estudiar y la colocación del fleje sobre ellos. En cuanto a la cámara digital, la alta velocidad del sensor (10 – 20 imágenes por segundo) permite enfocar sin sensación de retardo, manteniendo una alta resolución de entre 1 y 5 Megapíxeles.

² *7x precision zoom lenses*. Número de referencia NT56-626.

³ *EO USB2.0 CMOS Machine Vision Cameras: EO-5012C 1/2" CMOS Color USB Camera* de Edmund Optics. Número de referencia: NT59-368.

⁴ *X-Y-Z Translating Optic Mount, 25.4mm Maximum Optic Diameter* de Edmund Optics. Número de referencia: NT62-959.

7 Láminas 2D fabricadas por exfoliación mecánica

Hemos fabricado láminas de hasta tan sólo una capa de espesor a partir de materiales con propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas muy diversas como grafeno (portadores de carga tipo fermiones de Dirac), MoS_2 (semiconductor con un *gap* de 1.6 eV), NbSe_2 (semimetal a temperatura ambiente y superconductor por debajo de $T = 7.2$ K) y mica moscovita (aislante eléctrico).

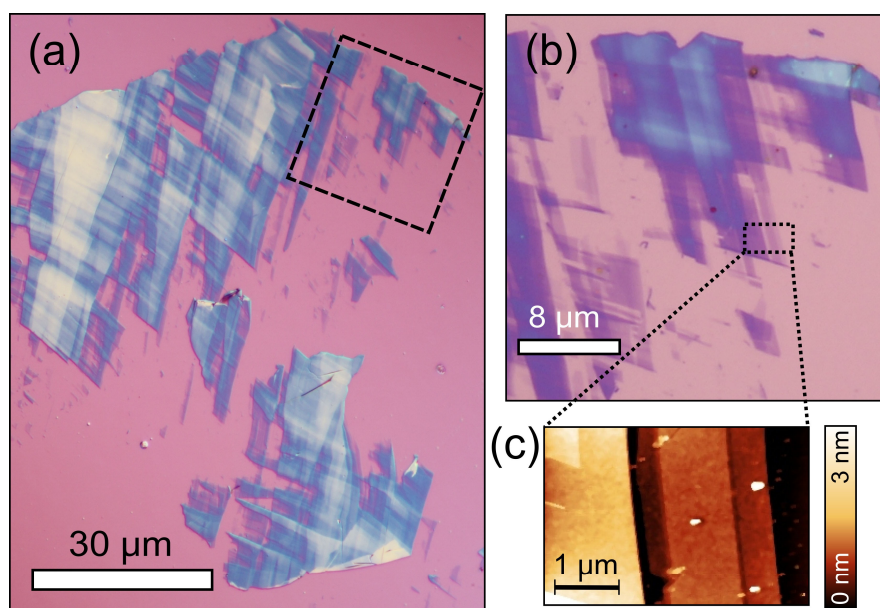


Figura 4.4: (a) Micrografía óptica de cristales de pocas capas de grafeno depositados sobre SiO_2 mediante exfoliación micromecánica con sellos de PDMS. (b) Detalle de la zona marcada con un cuadrado a trazos en (a) mostrando zonas que presentan un contraste óptico muy tenue. (c) Topografía de la zona marcada por el rectángulo punteado en (b) medida en el modo de modulación de amplitud de un AFM (AM-AFM). La zona mostrada presenta un amplio rango de espesores. De izquierda a derecha: > 10 capas de grafeno, una monocapa, tricapa, bicapa y el sustrato de SiO_2 .

7.1 Grafeno

Mediante la exfoliación micromecánica con sellos de PDMS (Sección 4) se pueden fabricar cristales de grafeno sobre un sustrato arbitrario. La Figura 4.4a muestra una micrografía óptica de un cristal de grafeno depositado sobre un sustrato de Si con una capa de 300 nm de SiO₂. En la Figura 4.4b se muestra un detalle de la zona marcada con un cuadrado a trazos en (a). En esta imagen se pueden apreciar zonas de un color morado muy tenue, cercano al del sustrato de SiO₂. Al estudiar estas regiones mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se encuentra que son cristales de grafeno de pocas capas de espesor (véase la Figura 4.4c). Las regiones de menor contraste en las micrografías ópticas se corresponden con capas de 0.7 ± 0.2 nm de espesor tal y como se ha reportado en la literatura para una monocapa de grafeno depositada sobre SiO₂ [Novoselov'04, Nemes-Incze'08].

4

Hemos observado que los cristales de grafeno fabricados por exfoliación mecánica con PDMS muestran bordes y escalones bien definidos a lo largo de direcciones cristalográficas (véanse la Figura 4.5a y la Figura 4.5b) tal y como se espera para grafeno de alta cristalinidad. Esto es también característico de las láminas fabricadas mediante exfoliación micromecánica usando cinta adhesiva.

7.2 Cintas de grafeno de anchura nanométrica

Otra característica de los cristales de grafeno que hemos preparado por exfoliación micromecánica con sellos de PDMS es que suelen presentar una apariencia de tejido deshilachado. Esto es particularmente patente en la parte superior del cristal mostrado en la Figura 4.5b, del que emergen varias cintas finas de grafeno o pocas capas de grafeno. Este tipo de estructuras con anchuras mayores que 200 nm se encuentran en más de un cuarto de las muestras fabricadas y pueden localizarse fácilmente mediante microscopía óptica. Una inspección más detallada en los alrededores de estas cintas de ~ 200 nm de anchura mediante microscopía de fuerzas atómicas (insertos en la Figura 4.5a y la Figura 4.5b) y microscopía electrónica de barrido (Figura 4.5c) revela que al menos en la mitad de los casos se pueden encontrar también cintas no detectables mediante microscopía óptica cuya anchura es tan reducida como 20 - 120 nm. Mediante la microscopía

AFM se puede además caracterizar el espesor de estas cintas de grafeno que pueden ser de hasta una monocapa de espesor.

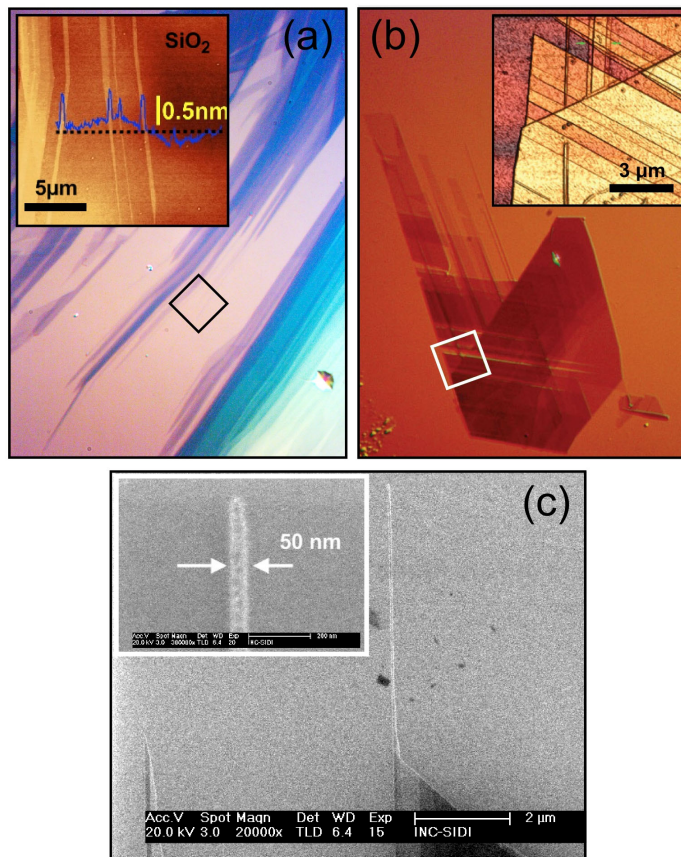


Figura 4.5: (a y b) Micrografía óptica de cristales de pocas capas de grafeno sobre SiO_2 que presentan una estructura de tejido deshilachado con cintas de grafeno emergiendo de ellos. [Insertos en (a) y (b)] Topografía de las regiones marcadas con cuadrados en (a) y (b) adquiridas en modo AM-AFM. En el inserto en (a) se muestra la topografía de 3 nanocintas de grafeno con anchuras entre 200 nm y 20 nm. En el inserto en (b) se ilustra cómo los bordes y escalones del cristal de pocas capas de grafeno siguen las direcciones cristalográficas del grafito, indicando su alto grado de cristalinidad. (c) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una cinta de grafeno de 50 nm de anchura y 6 μm de longitud que emerge de un cristal de pocas capas de grafeno. Sus bordes son paralelos y están alineados con uno de los lados del cristal del que emerge, indicando que sus bordes deben seguir una de las direcciones cristalográficas del grafito.

La fabricación de este tipo de estructuras de grafeno en forma de cinta resulta interesante dado que se espera que sus propiedades electrónicas y magnéticas sean diferentes que las del grafeno en forma de lámina [Adam'08, Mañanes'08, Wassmann'08]. Sin embargo, los trabajos experimentales relacionados con cintas de grafeno de anchura nanométrica no son tan abundantes. Hasta la fecha, las cintas de grafeno se han producido por medio de litografía con haz de electrones [Chen'07, Han'07] o iones [Dayen'08] y por procedimientos químicos [Li'08] pero no se ha reportado su fabricación directa por exfoliación mecánica. Este método presenta varias ventajas sobre los otros métodos, por ejemplo, la litografía por haz de electrones o iones puede producir bordes mal definidos a la escala atómica y durante la síntesis química se puede modificar químicamente la superficie de las nanocintas fabricadas.

Dado que las cintas son consecuencia del proceso de exfoliación, es esperable que sus bordes estén limpios y sigan las direcciones cristalográficas del grafeno. Esto puede resultar crucial dado que se espera que las propiedades electrónicas de las nanocintas dependan fuertemente del tipo de borde que presenten: *zig-zag* o *armchair* [Mañanes'08, Wassmann'08]. Las cintas de grafeno mostradas en la Figura 4.5b son paralelas a uno de los bordes del cristal del que emergen. La gran longitud de las nanocintas que hemos encontrado (superior a 2 μm en la mayoría de los casos) indica que los bordes de éstas, definidos de forma natural durante la exfoliación, presentan una baja densidad de defectos.

Mediante una caracterización eléctrica de estas nanocintas de grafeno se puede conocer si existe continuidad eléctrica a lo largo de toda la cinta o está interrumpida por defectos locales. En el laboratorio del Prof. Julio Gómez-Herrero en la UAM, Miriam Moreno-Moreno ha realizado la caracterización eléctrica de nuestras nanocintas de grafeno por medio de microscopía de fuerzas atómicas con punta conductora (C-AFM) [Gómez-Navarro'05]. En esta técnica se emplea una punta de AFM metalizada para adquirir curvas características corriente vs. voltaje (IV) (véase la Figura 4.6c). Estas curvas se miden en función de la distancia entre la punta metálica, usada como electrodo móvil, y un electrodo macroscópico de oro depositado, sobre el cristal del que emergen las nanocintas (véase la Sección 8.1.1). El uso de un sustrato de silicio altamente dopado permite apli-

car un voltaje de puerta (inserto en la Figura 4.6a). La resistencia eléctrica a lo largo de la nanocinta, a voltaje de puerta fijo, se obtiene del ajuste lineal de las curvas características IV para voltaje cero (Figura 4.6c), es decir el inverso de la conductancia diferencial a voltaje cero.

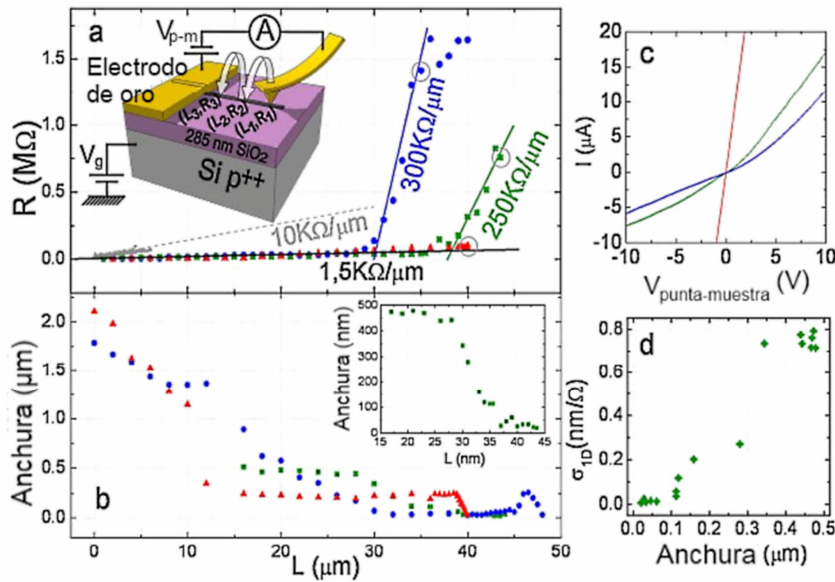


Figura 4.6: (a) y (b) muestran la resistencia a bajo voltaje y la anchura, respectivamente, de 3 nanocintas (A cuadrados verdes, B círculos azules y C triángulos rojos) en función de la distancia al cristal de grafeno del que emergen. La resistividad 1D $\rho_{1D} = dR/dL$ es moderadamente lineal. También se muestran los valores experimentales de $R(L)$ de 8 nanotubos metálicos de pared única [Sundqvist'07] por comparación (gris). El inserto en (a) ilustra el procedimiento experimental para la medición de $R(L)$. Se mide una curva IV en cada posición de la punta conductora sobre la nanocinta y se obtiene la resistencia a bajo voltaje de la pendiente de la curva IV a cero voltios. (c) Curvas características IV. El inserto en (b) muestra una ampliación en la zona de menor anchura de la nanocinta A. (d) Muestra $\sigma_{1D} = 1/\rho_{1D}$ en función de la anchura de la cinta A. La dependencia lineal que presenta (d) se espera de materiales con una resistividad 2D ρ_{2D} constante, dado que $\sigma_{1D} = w/\rho_{2D}$. De la inversa de la pendiente se obtiene la resistividad 2D $\rho_{2D} = 500 \Omega$.

La Figura 4.6a muestra la resistencia de 3 nanocintas de grafeno en función de su longitud. En el panel inferior y compartiendo el mismo eje horizontal, se ha representado la anchura de las 3 cintas. La resistividad 1D, $\rho_{1D} = dR/dL$, crece hasta cientos de $k\Omega/\mu m$ en las regiones con menos de 100 nm de anchura. La

correlación entre la resistividad 1D y la anchura queda patente en la Figura 4.6d, que muestra la inversa de ρ_{1D} frente a la anchura para una de las cintas más estrechas que hemos fabricado. Una dependencia lineal como la observada es esperable para un material con resistividad 2D (ρ_{2D}) constante, dado que la contribución de un elemento de longitud ΔL y anchura w a la resistencia de la nanocinta sería $\Delta R = \rho_{2D}/w \Delta L$, y consecuentemente $1/\rho_{1D} = w/\rho_{2D}$. El valor de la resistividad 2D $\rho_{2D} = 500 \Omega$, obtenido para $V_{puerta} = 0$ V, es consistente con el observado por Kim *et al.* [Han'07] en cintas de grafeno fabricadas por litografía y por Dai *et al.* [Li'08] en cintas producidas químicamente.

La falta de control tanto en la orientación cristalina como en la rugosidad de los bordes de las cintas fabricadas por litografía podría producir estados localizados en los bordes [Wassmann'08]. En el caso de las cintas obtenidas por síntesis química, el largo proceso de baño-ultrasónico al que se someten las cintas puede introducir defectos en la red cristalina [Lu'96], reduciendo la movilidad de las cintas de grafeno. Sin embargo, para cintas preparadas por exfoliación micromecánica se espera que sus bordes estén limpios y sigan las direcciones cristalográficas del grafeno. Hemos estimado la movilidad de una nanocinta de 80 nm de anchura y 22 μ m de longitud empleando un modelo electrostático simple [Novoselov'04], siendo 800 cm^2/Vs . Aunque este valor es un factor 2-3 menor que el obtenido para láminas de grafeno [Novoselov'05a], cabe destacar que es un factor 3-4 mayor que el medido en nanocintas de grafeno fabricadas por otros métodos [Chen'07] y [Li'08]. Esto indica que la densidad de defectos en las cintas preparadas por exfoliación micromecánica es menor que en cintas de grafeno preparadas con otras técnicas.

7.3 Dicalcogenuros: MoS_2 y NbSe_2

Los dicalcogenuros de metales de transición son una familia de materiales que exhibe una gran variedad de comportamientos electrónicos tales como semiconductividad, superconductividad o la presencia de ondas de densidad de carga.

En el NbSe_2 , un dicalcogenuro superconductor, se ha observado el cambio en sus propiedades superconductoras al cambiar el nivel de dopaje por medio de efecto campo [Staley'09] y podría ser aplicado a dispositivos superconductores de efecto campo. Los dicalcogenuros semiconductores como el MoS_2 son materiales

muy prometedores para aplicaciones electrónicas. Sus propiedades mecánicas y la alta movilidad de sus portadores de carga los hacen buenos candidatos para ser usados en transistores de efecto campo flexibles [Podzorov'04, Ayari'07], substituyendo a los transistores basados en moléculas orgánicas que se caracterizan por tener muy baja movilidad. De hecho, se ha demostrado que transistores de efecto basados en dicalcogenuros de metales de transición presentan altos valores de movilidad de portadores de carga [Podzorov'04], comparables a los de transistores basados en silicio. Además, debido a sus propiedades ópticas, estos materiales se pueden utilizar para celdas solares, celdas fotoelectroquímicas y aplicaciones fotocatalíticas [Moehl'07, Zong'08].

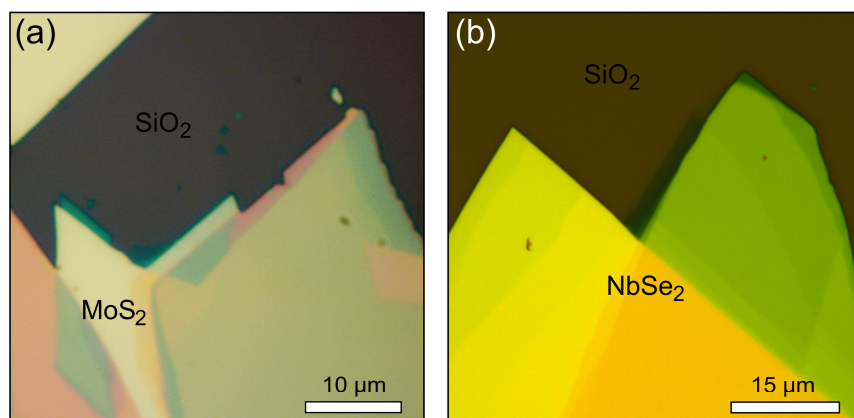


Figura 4.7: Micrografía óptica de un cristal de MoS_2 (a) y NbSe_2 (b) depositado sobre un sustrato de SiO_2 de 290 nm. Ambos cristales tienen zonas con distinto número de capas de espesor, las cuales se diferencian porque presentan distintos colores al observarse en un microscopio óptico.

Los dicalcogenuros de metales de transición están compuestos por el apilamiento de capas X-M-X siendo X selenio, azufre o telurio y M un metal de transición. Mientras que los átomos dentro de la capa están enlazados fuertemente, las capas se atraen entre sí por fuerzas de van der Waals haciendo que estos materiales presenten una estructura laminada fácil de exfoliar. Esta característica permite el uso de la exfoliación micromecánica para obtener cristales de espesor atómico de dicalcogenuros [Frindt'72, Novoselov'05a, Ayari'07, Staley'09]. Muy recientemente, la fabricación y caracterización de cristales de MoS_2 de espesor atómico ha cobrado gran interés debido a que varios trabajos han demostrado que sus es-

estructura de bandas varía drásticamente con el número de capas [Lee'10a, Mak'10, Ramakrishna Matte'10, Splendiani'10, Wei'10].

La posibilidad de fabricar láminas de espesor atómico de un material semiconductor como el MoS_2 resulta muy atractiva para futuras aplicaciones. En un semiconductor de espesor atómico se podría modificar la densidad de portadores de carga a alta frecuencia mediante efecto campo sin perder la posibilidad de hacer dispositivos flexibles. El carácter bidimensional de estas láminas de espesor atómico puede resultar también muy conveniente para su integración en circuitos electrónicos dado que la industria microelectrónica emplea técnicas de fabricación en superficie. Además, es esperable que un material de pocas capas de espesor tenga pocos defectos de apilamiento.

4

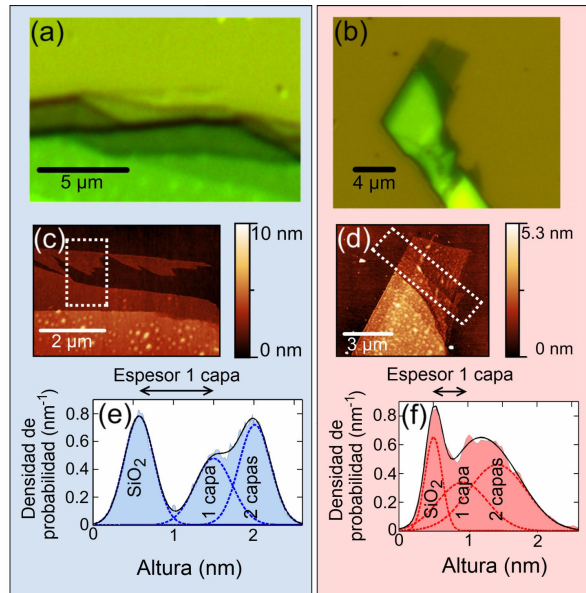


Figura 4.8: Micrografías ópticas de cristales de espesor atómico de NbSe_2 (a) y MoS_2 (b) depositados en una superficie de 90 nm de SiO_2/Si . (c) y (d) muestran la topografía en el modo de contacto de un AFM de los mismos cristales mostrados en (a) y (b). Los rectángulos en (c) y (d) delimitan las zonas que contienen regiones de sustrato, monocapa y bicapa. (e) y (f) muestran los histogramas de las alturas calculados dentro de los rectángulos. Un ajuste multigaussiano (línea a trazos) se ha utilizado para determinar los espesores de la monocapa y la bicapa.

Hemos encontrado que, mediante exfoliación micromecánica con sellos de PDMS, se pueden fabricar cristales de MoS_2 y NbSe_2 de tan sólo una capa de espesor (0.6 nm). La Figura 4.8a y la Figura 4.8b muestran micrografías ópticas de cristales de NbSe_2 y MoS_2 depositados en un sustrato de 90 nm de SiO_2/Si mediante la técnica descrita en la Sección 4. La topografía de estos cristales en el modo de contacto de un AFM se muestra en la Figura 4.8c-d. Hemos escogido el modo de contacto en lugar de algún modo dinámico del AFM para evitar posibles artificios en la medida del espesor de estas capas de espesor atómico [Nemes-Incze'08]. Las Figura 4.8e-f presentan el histograma de alturas de las regiones marcadas con un rectángulo punteado en las Figura 4.8c-d, las cuales contienen zonas de sustrato, monocapa y bicapa. Estos histogramas de alturas se han ajustado a tres curvas Gaussianas para determinar estadísticamente la altura promedio del sustrato, la monocapa y la bicapa. El espesor de las capas se puede obtener a partir de la diferencia entre las posiciones de los máximos de los picos. Para la muestra de NbSe_2 el espesor de una monocapa es $d = 0.9 \pm 0.1$ nm y el de una bicapa es $d = 1.5 \pm 0.1$ nm. Estos valores son compatibles con la distancia entre capas para el NbSe_2 en volumen (0.6 nm) si consideramos además la presencia de una capa de 0.3 nm. La naturaleza de esta capa se atribuye a agua adsorbida bajo el cristal, tal y como se ha reportado para el caso de grafeno [Novoselov'04]. Para la muestra de MoS_2 el espesor de una monocapa es $d = 0.54 \pm 0.18$ nm y el de una bicapa es $d = 1.1 \pm 0.2$ nm. Estos valores son compatibles con la distancia entre capas para el material en volumen (0.6 nm) si consideramos que en este caso la capa de agua adsorbida no está presente o es extremadamente fina.

7.4 Mica moscovita

Además de materiales conductores y semiconductores, la industria microelectrónica requiere materiales aislantes para realizar microdispositivos. Por tanto, la fabricación de láminas de espesor atómico aislantes resulta crucial para asegurar la integración de los cristales 2D en futuros dispositivos electrónicos.

Los filosilicatos son una gran familia de materiales aislantes compuestos por capas que contienen SiO_2 . Su estructura laminar altamente anisotrópica hace que sean fáciles de exfoliar. La mica moscovita es un integrante muy importante de esta familia cuya fórmula química $(\text{KF})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})$. El uso de láminas de mica moscovita en la industria electrónica como sustratos aislantes o ba-

rreras dieléctricas para condensadores es bastante extendido. De entre sus propiedades, las más apreciadas por la industria son su resistencia al calor [Hanu'06], a agentes químicos y al agua, sus propiedades mecánicas [Goettler'07] y a su alta constante dieléctrica [Kurian'05].

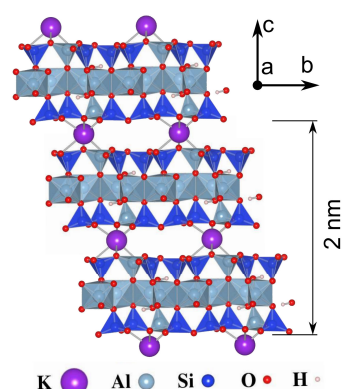


Figura 4.9: Diagrama de la estructura atómica de una celda unidad de mica moscovita.

Más recientemente, la mica se ha empleado como sustrato para fabricar dispositivos de grafeno ultraplano [Lui'09]. Se ha observado que el grafeno al ser depositado sobre la mica se adhiere a las terrazas atómicamente planas de la mica sin presentar apenas ondulación. Cabe destacar que la ondulación del grafeno, inevitable cuando es depositado sobre SiO_2 [Geringer'09] o cuando está suspendido [Meyer'07], puede modificar sus propiedades electrónicas e inducir inhomogeneidades de carga [Teague'09]. Es por tanto muy interesante estudiar cómo la topografía del grafeno en mica, plana a nivel atómico, afecta a las propiedades electrónicas del grafeno.

El uso de mica como sustrato para dispositivos electrónicos basados en grafeno tiene la limitación de que no permite aplicar un voltaje de puerta para modificar la densidad de portadores del grafeno, como se hace con los sustratos de SiO_2/Si . Esta limitación se puede superar depositando el grafeno sobre cristales de mica de espesores submicrométricos para poder aplicar un campo eléctrico a través de ella, lo suficientemente intenso como para poder cambiar el dopaje del grafeno, tal y como hicieron Ponomarenko *et al.* [Ponomarenko'09]. En este trabajo, sin embargo, los cristales más finos que emplearon presentaban espesores de 10 nm - 50 nm y no se detallaba nada al respecto de su fabricación, localización y caracterización. En esta tesis hemos empleado nuestra técnica de fabricación de cristales bidimensionales para fabricar cristales de mica incluso de tan sólo una capa de espesor (1 nm). Presentamos además (Capítulo 5) una caracterización de los cristales resultantes mediante la combinación de microscopía óptica cuantitativa y AFM que nos permite determinar las condiciones óptimas para identificar cristales de mica de espesor atómico.

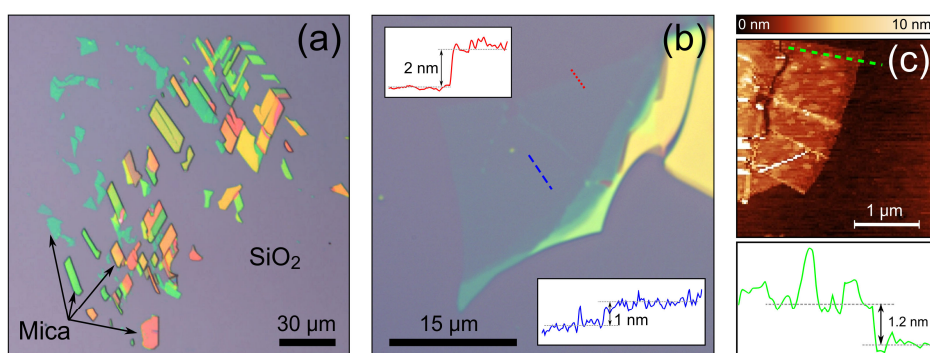


Figura 4.10: (a) Micrografía óptica de varios cristales de mica, de distinto espesor, depositados sobre un sustrato de 300 nm de SiO₂/Si. El color que presentan los cristales depende de su número de capas (véase el Capítulo 5). (b) Imagen de microscopía óptica de un cristal de mica de pocas capas de espesor depositado sobre un sustrato de 300 nm de SiO₂/Si. La mitad superior del cristal tiene dos capas de espesor (2 nm) mientras que la mitad inferior tiene 3 capas de espesor (3 nm). Los insertos muestran los perfiles topográficos adquiridos en el modo de contacto de un AFM a lo largo de las líneas punteadas. El perfil superior muestra la frontera SiO₂/mica mientras que el inferior muestra la frontera entre las regiones de 2 nm y de 3 nm de espesor. (c) Topografía AFM en modo contacto de una lámina de sólo una capa de espesor. El panel inferior muestra el perfil topográfico a lo largo de la línea verde a trazos.

La Figura 4.10b es una imagen de microscopía óptica de un cristal de mica de espesor nanométrico. El inserto superior se corresponde con el perfil topográfico adquirido en modo contacto de un AFM a lo largo de la línea punteada en la zona superior del cristal. La diferencia de altura entre el SiO₂ y el cristal de mica en esta zona es de 2 nm que se corresponde perfectamente con el espesor de dos capas de mica moscovita. El inserto de la parte inferior muestra el perfil topográfico medido en la zona en que el cristal pasa de tener dos capas a tres capas de espesor. En general, el área típica de estos cristales de mica con dos capas o tres de espesor puede superar las $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Sin embargo, hasta la fecha hemos sólo hemos encontrado pocos cristales de mica con sólo una capa de espesor (Figura 4.10c) y su área no suele superar $1 \mu\text{m}^2$.

8 Fabricación de contactos eléctricos en cristales bidimensionales

4

El estudio de las propiedades eléctricas de cristales 2D, ya sea mediante medidas de transporte o de microscopía túnel de barrido (STM), requiere que el cristal sea previamente contactado eléctricamente. Mientras que en el caso de cristales macroscópicos esto no plantea ningún problema, cuando tratamos con cristales 2D de unas $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ no resulta trivial fabricar estos contactos. La litografía por haz de electrones (EBL de aquí en adelante) es posiblemente la técnica más usada para fabricar contactos eléctricos en materiales de dimensiones nanométricas y se ha empleado muy extensamente para fabricar dispositivos basados en grafeno. Se cree, sin embargo, que el uso de esta técnica puede ser el origen del reducido rendimiento de los dispositivos basados en grafeno. Dado que el grafeno consiste en una capa de espesor atómico, es particularmente sensible a contaminantes en la superficie, incluyendo los residuos que dejan los procesos de EBL sobre la superficie [Moser'07, Dan'09], los cuales modifican localmente el dopaje del grafeno produciendo centros de dispersión. Esto es especialmente preocupante si se tiene en cuenta que un 30% de la superficie del grafeno puede estar contaminado por los residuos que dejan las resinas empleadas en los procesos de EBL [Geringer'10]. Este hecho ha motivado el desarrollo de técnicas de recocido para limpiar la superficie de grafeno tras la fabricación de los electrodos por EBL tales como el recocido en argón/hidrógeno o el recocido Joule por corriente eléctrica. En la primera técnica la muestra se calienta a 400 °C en un horno con un flujo controlado de argón e hidrógeno [Ishigami'07, Dan'09] mientras que en la segunda el recocido se lleva a cabo pasando una corriente de varios miliamperios a través del dispositivo de grafeno que se quiere limpiar [Moser'07]. Estas técnicas, no obstante, sufren baja reproducibilidad y no pueden ser aplicadas a muestras de grafeno fabricadas con sustratos y/o electrodos sensibles al calor (p.ej. grafeno sobre PMMA).

8.1 Técnicas ‘sin-litografía’ para fabricar contactos eléctricos

La indeseable contaminación de la superficie de grafeno tras la fabricación de electrodos por EBL y las limitaciones de las técnicas de recocido han promovido

la aparición de técnicas alternativas de fabricación, capaces de contactar eléctricamente cristales de grafeno sin exponer su superficie a ningún tipo de sustancia contaminante. En concreto, nosotros hemos optado por la evaporación empleando fibras de carbono como máscaras de sombra (*shadow masks*), descrita en la Sección 8.1.4.

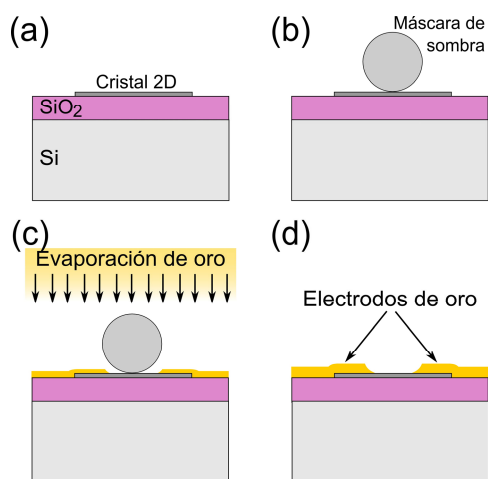


Figura 4.11: Esquema del proceso de evaporación con máscara de sombra. (a) Se identifica el cristal 2D en el que se desea depositar electrodos. (b) Se coloca la máscara de sombra (una fibra de vidrio en el experimento original) tapando parte del cristal y se fija. (c) Se deposita una capa de oro por evaporación térmica. (d) Se retira la máscara dejando una zona del cristal 2D descubierta entre dos electrodos de oro.

4

8.1.1 Evaporación con una máscara de sombra

Esta es la primera de las técnicas desarrolladas para fabricar contactos eléctricos en cristales de grafeno sin emplear EBL [Staley'07]. El procedimiento se describe de modo esquemático en la Figura 4.11. Primero, se localiza mediante microscopía óptica el cristal 2D que se desea contactar eléctricamente. Segundo, se coloca una máscara de sombra cubriendo parte del cristal. Tercero, se deposita una capa de unos 30 nm de oro mediante evaporación térmica. Finalmente, se retira la máscara óptica dejando expuesta la región del cristal 2D que ésta cubría. En el trabajo de Staley *et al.* [Staley'07] se emplearon fibras de vidrio de entre 200 nm y 1 μm de diámetro como máscaras.

8.1.2 Microsoldadura con indio

En el trabajo de Girit *et al.* [Girit'07] desarrollaron otra técnica para fabricar contactos eléctricos en dispositivos basados en grafeno sin usar EBL. Esta técnica consiste en realizar soldaduras de tamaño micrométrico ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) directamente sobre el grafeno. Los autores afirman que las microsoldaduras son un método limpio, sencillo y eficiente para conseguir contactos Óhmicos, capaces de

sustentar grandes corrientes, en dispositivos de grafeno. Hasta la fecha, sin embargo, tan sólo otros dos grupos se han valido de esta técnica para fabricar contactos eléctricos en dispositivos de grafeno [Tapasztó'08, Geringer'10].

8.1.3 Evaporación con una máscara patrón

Esta técnica resulta ser una evolución de la evaporación con una máscara de sombra [Bao'10]. En este caso se emplea una máscara de sombra mucho más sofisticada, una lámina muy fina de silicio o nitruro de silicio en la que previamente se han hecho unos orificios por medio de EBL. La máscara se alinea con el cristal 2D mediante un microscopio óptico y un micromanipulador XY y posteriormente se deposita una película de oro, que cubrirá tan solo las regiones de la muestra desprotegidas por la máscara. De este modo se pueden realizar dispositivos con una complejidad comparable a la de los dispositivos fabricados por EBL sin exponer la muestra a contaminantes. Este es el motivo que ha hecho que varios grupos estén empezando a emplearla en estos momentos [Zhang'08, Doh'10].

4

8.1.4 Fabricación de contactos eléctricos para el estudio STM/AFM del grafeno

Para estudiar las variaciones de las propiedades electrónicas del grafeno con nuestro microscopio combinado de efecto túnel y de fuerzas atómicas (STM/AFM) (Capítulo 1), hemos de contactar eléctricamente las láminas de grafeno. Como hemos visto anteriormente, resulta conveniente fabricar los contactos empleando alguna de las técnicas que evitan la contaminación de la superficie por los residuos que deja la fabricación por EBL.

De entre las distintas posibilidades que se han descrito nos hemos decantado por la evaporación con una máscara de sombra por los siguientes motivos. La microsoldadura fue descartada porque preferimos el uso de electrodos metálicos en los que podamos comprobar la calidad de nuestra punta, a modo de muestra patrón, antes de comenzar con las medidas de STM. Dado que las máscaras patrón tienen un coste muy elevado, suelen ser empleadas en aplicaciones en las que se requiere un diseño de electrodos complicado. Para diseños sencillos de electrodos, como los necesarios para medidas STM, se usan máscaras de sombra convencionales. Nosotros hemos decidido usar fibras de carbono de 7 μm de diámetro como máscaras de sombra porque se pueden manipular con gran facili-

dad sobre la superficie de SiO_2 . Las fibras de carbono, además, son extremadamente rectas y se adhieren bien a la superficie, dejando sólo una pequeña separación entre el cristal 2D y la fibra.

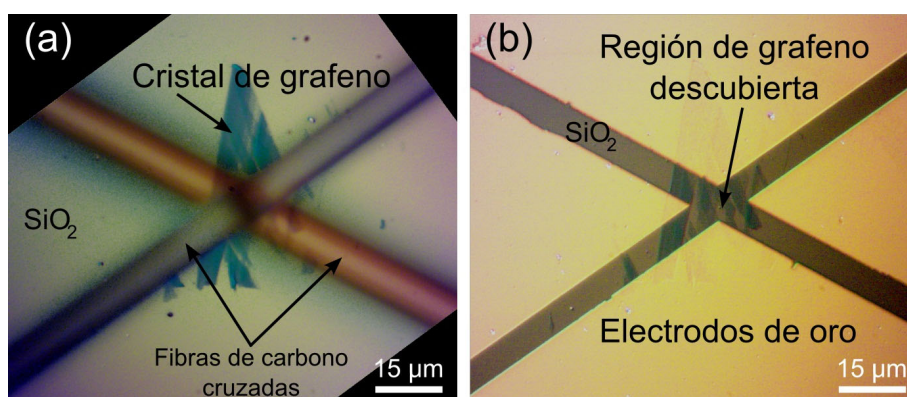


Figura 4.12: (a) Cristal de pocas capas de grafeno depositado en un sustrato de Si con 285 nm de SiO_2 . Dos fibras de carbono cruzadas cubren parte del cristal, formando la máscara de sombra. (b) Electrodo resultantes tras la evaporación térmica de 30 nm de oro.

4

Para la colocación de las máscaras de sombra se ha empleado el microscopio óptico Nikon Eclipse LV100, descrito en la Sección 5, con los objetivos CFI60 LU Plan EPI ELWD de gran distancia de trabajo (con magnificaciones $20\times$ y $50\times$). Hemos acoplado al portamuestras del microscopio un micromanipulador XYZ⁵ para desplazar de modo preciso y reproducible las máscaras con resolución de 1 μm . Cuando la fibra de carbono es situada sobre el cristal de grafeno de interés se inmoviliza mediante la aplicación de una minúscula cantidad de laca de uñas en cada extremo de la fibra. Una vez seca, este proceso puede realizarse de nuevo para colocar otra máscara de sombra sobre la anterior (Figura 4.12a), y así poder definir múltiples electrodos. Tras colocar la máscara de sombra sobre la zona deseada, la muestra se transfiere a una evaporadora térmica donde se deposita una película de oro de 30 nm de espesor. La Figura 4.12b muestra un cristal de pocas capas de grafeno en el que se han fabricado 4 electrodos. Nótese que aunque para las medidas STM se necesita un único electrodo, esta forma de cruz

⁵ Ensamblaje de 3 micromanipuladores “32mm single axis translation stages” de Edmund optics. Números de referencia: (eje X) F56-358, (ejes YZ) F38-960, (adaptador) F56-359.

resulta muy conveniente para posicionar la punta del STM sobre el cristal de grafeno.

El estudio mediante AFM de la topografía de los cristales de grafeno antes y después de ser contactados por esta técnica revela que la superficie no se ha contaminado durante el proceso de fabricación del contacto eléctrico.

9 Conclusiones

4

Se ha desarrollado un procedimiento de exfoliación micromecánica que permite fabricar cristales bidimensionales de espesor atómico con propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas muy diversas. En particular, hemos fabricado láminas con tan sólo una capa de espesor de grafeno (cuyos portadores de carga se comportan como fermiones de Dirac), MoS₂ (semiconductor con un *gap* de 1.6 eV), NbSe₂ (semimetal a temperatura ambiente y superconductor por debajo de $T = 7.2$ K) y mica moscovita (aislante eléctrico). También se ha implementado un procedimiento para contactar eléctricamente los cristales de espesor atómico sin necesidad de emplear litografía por haz de electrones, que puede contaminar la superficie de los cristales. Esto ha sido crucial para realizar los experimentos con microscopía de efecto túnel mostrados en el Capítulo 7 de esta tesis.

Gracias a la posibilidad de fabricar láminas de espesor atómico de materiales tan diversos, hemos comenzado una línea de investigación en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM centrada en el estudio de las propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas de cristales bidimensionales. En concreto, durante esta tesis se han investigado las variaciones locales de las propiedades electrónicas de láminas de grafeno mediante microscopía de sonda próxima (Capítulo 7), las propiedades mecánicas de nanomembranas de MoS₂ (Capítulo 6) y se ha determinado el índice de refracción de cristales bidimensionales de grafeno, MoS₂, NbSe₂ y mica (Capítulo 5).

- [**Adam'08**] Adam, S., Cho, S., *et al.* *Density inhomogeneity driven percolation metal-insulator transition and dimensional crossover in graphene nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. **101**, 46404 (2008).
- [**Ayari'07**] Ayari, A., Cobas, E., *et al.* *Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides*. J. Appl. Phys. **101**, 014507 (2007).
- [**Bao'10**] Bao, W., Liu, G., *et al.* *Lithography-free fabrication of high quality substrate-supported and freestanding graphene devices*. Nano Research **3**, 98-102 (2010).
- [**Berger'04**] Berger, C., Song, Z., *et al.* *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. J. Phys. Chem. B **108**, 19912-19916 (2004).
- [**Blake'07**] Blake, P., Hill, E. W., *et al.* *Making graphene visible*. Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- [**Bruna'09a**] Bruna, M. y Borini, S. *Assessment of graphene quality by contrast analysis*. J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 175307 (2009a).
- [**Bruna'09b**] Bruna, M. y Borini, S. *Optical constants of graphene layers in the visible range*. Appl. Phys. Lett. **94**, 031901 (2009b).
- [**Casiraghi'07**] Casiraghi, C., Hartschuh, A., *et al.* *Rayleigh imaging of graphene and graphene layers*. Nano Lett. **7**, 2711-2717 (2007).
- [**Castellanos-Gomez'10**] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals*. Appl. Phys. Lett. **96**, 213116-3 (2010).
- [**Coraux'09**] Coraux, J. *Growth of graphene on Ir (111)*. New Journal of Physics **11**, 023006 (2009).
- [**Chen'07**] Chen, Z., Lin, Y., *et al.* *Graphene nano-ribbon electronics*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **40**, 228-232 (2007).
- [**Dan'09**] Dan, Y., Lu, Y., *et al.* *Intrinsic response of graphene vapor sensors*. Nano Lett. **9**, 1472-1475 (2009).
- [**Dayen'08**] Dayen, J., Mahmood, A., *et al.* *Side Gated Transport in Focused Ion Beam Fabricated Multilayered Graphene Nanoribbons*. Small **4**, 716-720 (2008).
- [**Doh'10**] Doh, Y. y Yi, G. *Nonvolatile memory devices based on few-layer graphene films*. Nanotechnology **21**, 105204 (2010).

- [Fonin'10] Fonin, M., Sicot, M., *et al.* *Spatial corrugation and bonding of single layer graphene on Rh (111)*. Arxiv preprint arXiv:1010.1389 (2010).
- [Frindt'72] Frindt, R. *Superconductivity in Ultrathin NbSe₂ Layers*. Phys. Rev. Lett. **28**, 299-301 (1972).
- [Geringer'09] Geringer, V., Liebmann, M., *et al.* *Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂*. Phys. Rev. Lett. **102**, 076102 (2009).
- [Geringer'10] Geringer, V., Subramaniam, D., *et al.* *Electrical transport and low-temperature scanning tunneling microscopy of microsoldered graphene*. Appl. Phys. Lett. **96**, 082114 (2010).
- [Girit'07] Girit, Ç. y Zettl, A. *Soldering to a single atomic layer*. Appl. Phys. Lett. **91**, 193512 (2007).
- [Goettler'07] Goettler, L., Lee, K. y Thakkar, H. *Layered silicate reinforced polymer nanocomposites: development and applications*. Polymer Reviews **47**, 291-317 (2007).
- [Gómez-Navarro'05] Gómez-Navarro, C., De Pablo, P., *et al.* *Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime*. Nature Mater. **4**, 534-539 (2005).
- [Gómez-Navarro'07] Gómez-Navarro, C., Weitz, R., *et al.* *Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets*. Nano Lett. **7**, 3499-3503 (2007).
- [Han'07] Han, M., Özyilmaz, B., *et al.* *Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [Hanu'06] Hanu, L., Simon, G. y Cheng, Y. *Thermal stability and flammability of silicone polymer composites*. Polym. Degrad. Stab. **91**, 1373-1379 (2006).
- [Ishigami'07] Ishigami, M., Chen, J., *et al.* *Atomic structure of graphene on SiO₂*. Nano Lett. **7**, 1643-1648 (2007).
- [Jung'07] Jung, I., Pelton, M., *et al.* *Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets*. Nano Lett. **7**, 3569-3575 (2007).
- [Kim'09] Kim, K., Zhao, Y., *et al.* *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature **457**, 706-710 (2009).
- [Kim'10] Kim, S., Wu, J., *et al.* *Microstructured elastomeric surfaces with reversible adhesion and examples of their use in deterministic assembly by transfer printing*. P. Natl. Acad. Sci. USA **107**, 17095 (2010).

- [Kurian'05] Kurian, M., Galvin, M., *et al.* *Single-ion conducting polymer-silicate nanocomposite electrolytes for lithium battery applications*. *Electrochim. Acta* **50**, 2125-2134 (2005).
- [Kwon'09] Kwon, S., Ciobanu, C., *et al.* *Growth of semiconducting graphene on palladium*. *Nano Lett.* **9**, 3985-3990 (2009).
- [Lee'10a] Lee, C., Yan, H., *et al.* *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂*. *ACS nano* **4**, 2695-2700 (2010a).
- [Lee'10b] Lee, Y., Bae, S., *et al.* *Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films*. *Nano Lett.* **10**, 490-493 (2010b).
- [Li'09a] Li, C., Bando, Y., *et al.* *Thickness-dependent bending modulus of hexagonal boron nitride nanosheets*. *Nanotechnology* **20**, 385707 (2009a).
- [Li'09b] Li, X., Cai, W., *et al.* *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. *Science* **324**, 1312 (2009b).
- [Li'08] Li, X., Wang, X., *et al.* *Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors*. *Science* **319**, 1229 (2008).
- [López'09] López, V., Sundaram, R., *et al.* *Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers*. *Adv. Mater.* **21**, 4683-4686 (2009).
- [Lu'96] Lu, K. L., Lago, R. M., *et al.* *Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound*. *Carbon* **34**, 814-816 (1996).
- [Lui'09] Lui, C., Liu, L., *et al.* *Ultraflat graphene*. *Nature* **462**, 339-341 (2009).
- [Mak'10] Mak, K. F., Lee, C., *et al.* *Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor*. *Arxiv preprint arXiv:1004.0546* (2010).
- [Mañanes'08] Mañanes, A., Duque, F., *et al.* *Half-metallic finite zigzag single-walled carbon nanotubes from first principles*. *Phys. Rev. B* **78**, 35432 (2008).
- [Meitl'06] Meitl, M. A., Zhu, Z. T., *et al.* *Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp*. *Nature Mater.* **5**, 33-38 (2006).
- [Meyer'90] Meyer, G. y Amer, N. *Optical beam deflection atomic force microscopy: The NaCl (001) surface*. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2100 (1990).
- [Meyer'07] Meyer, J. C., Geim, A. K., *et al.* *The structure of suspended graphene sheets*. *Nature* **446**, 60-3 (2007).

- [**Moehl'07**] Moehl, T., Kunst, M., *et al.* Consistency of photoelectrochemistry and photoelectrochemical microwave reflection demonstrated with p-and n-type layered semiconductors like MoS₂. J. Electroanal. Chem. **609**, 31-41 (2007).
- [**Moreno-Moreno'09**] Moreno-Moreno, M., Castellanos-Gomez, A., *et al.* Ultralong Natural Graphene Nanoribbons and Their Electrical Conductivity. Small **5**, 924-927 (2009).
- [**Moser'07**] Moser, J., Barreiro, A. y Bachtold, A. Current-induced cleaning of graphene. Appl. Phys. Lett. **91**, 163513 (2007).
- [**Moser'09**] Moser, J., Verdaguer, A., *et al.* The environment of graphene probed by electrostatic force microscopy. Appl. Phys. Lett. **92**, 123507 (2009).
- [**Nemes-Incze'08**] Nemes-Incze, P., Osváth, Z., *et al.* Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. Carbon **46**, 1435-1442 (2008).
- [**Neto'09**] Neto, A., Guinea, F., *et al.* The electronic properties of graphene. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [**Novoselov'05a**] Novoselov, K., Jiang, D., *et al.* Two-dimensional atomic crystals. P. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 10451 (2005a).
- [**Novoselov'05b**] Novoselov, K. S., Geim, A. K., *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature **438**, 197-200 (2005b).
- [**Novoselov'04**] Novoselov, K. S., Geim, A. K., *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. Science **306**, 666-669 (2004).
- [**Novoselov'07**] Novoselov, K. S., Jiang, Z., *et al.* Room-temperature quantum Hall effect in graphene. Science **315**, 1379 (2007).
- [**Paredes'08**] Paredes, J., Villar-Rodil, S., *et al.* Graphene oxide dispersions in organic solvents. Langmuir **24**, 10560-10564 (2008).
- [**Podzorov'04**] Podzorov, V., Gershenson, M. E., *et al.* High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides. Appl. Phys. Lett. **84**, 3301 (2004).
- [**Ponomarenko'09**] Ponomarenko, L., Yang, R., *et al.* Effect of a High- Environment on Charge Carrier Mobility in Graphene. Phys. Rev. Lett. **102**, 206603 (2009).
- [**Ramakrishna Matte'10**] Ramakrishna Matte, H. S. S., Gomathi, A., *et al.* MoS₂ and WS₂ Analogues of Graphene. Angew. Chem. **122**, 4153-4156 (2010).

- [Reina'08] Reina, A., Jia, X., *et al.* *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*. Nano Lett. **9**, 30-35 (2008).
- [Roddaro'07] Roddaro, S., Pingue, P., *et al.* *The optical visibility of graphene: Interference colors of ultrathin graphite on SiO₂*. Nano Lett. **7**, 2707-2710 (2007).
- [Sasaki'00] Sasaki, M., Yamada, Y., *et al.* *Moiré contrast in the local tunneling barrier height images of monolayer graphite on Pt (111)*. Phys. Rev. B **61**, 15653-15656 (2000).
- [Sidorov'07] Sidorov, A., Yazdanpanah, M., *et al.* *Electrostatic deposition of graphene*. Nanotechnology **18**, 135301 (2007).
- [Song'10] Song, L., Ci, L., *et al.* *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*. Nano Lett. **10**, 3209-3215 (2010).
- [Splendiani'10] Splendiani, A., Sun, L., *et al.* *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. Nano Lett. (2010).
- [Staley'07] Staley, N., Wang, H., *et al.* *Lithography-free fabrication of graphene devices*. Appl. Phys. Lett. **90**, 143518 (2007).
- [Staley'09] Staley, N. E., Wu, J., *et al.* *Electric field effect on superconductivity in atomically thin flakes of NbSe₂*. Phys. Rev. B **80**, 184505-6 (2009).
- [Stankovich'07] Stankovich, S., Dikin, D., *et al.* *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon **45**, 1558-1565 (2007).
- [Sundqvist'07] Sundqvist, P., Garcia-Vidal, F., *et al.* *Voltage and length-dependent phase diagram of the electronic transport in carbon nanotubes*. Nano Lett. **7**, 2568-2573 (2007).
- [Sutter'08] Sutter, P., Flege, J. y Sutter, E. *Epitaxial graphene on ruthenium*. Nature Mater. **7**, 406-411 (2008).
- [Tapasztó'08] Tapasztó, L., Dobrik, G., *et al.* *Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation*. Phys. Rev. B **78**, 233407 (2008).
- [Teague'09] Teague, M. L., Lai, A. P., *et al.* *Evidence for Strain-Induced Local Conductance Modulations in Single-Layer Graphene on SiO₂*. Nano Lett. **9**, 2542-2546 (2009).
- [Vázquez de Parga'08] Vázquez de Parga, A., Calleja, F., *et al.* *Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure*. Phys. Rev. Lett. **100**, 56807 (2008).

- [Wang'09] Wang, X., Zhao, M. y Nolte, D. D. *Optical contrast and clarity of graphene on an arbitrary substrate*. Appl. Phys. Lett. **95**, 081102 (2009).
- [Wassmann'08] Wassmann, T., Seitsonen, A., *et al.* *Structure, stability, edge states, and aromaticity of graphene ribbons*. Phys. Rev. Lett. **101**, 96402 (2008).
- [Wei'10] Wei, L., Jun-Fang, C., *et al.* *Electronic and elastic properties of MoS₂*. Physica B **405**, 2498-2502 (2010).
- [Zhang'08] Zhang, Y., Brar, V. W., *et al.* *Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene*. Nature Phys. **4**, 627-630 (2008).
- [Zhang'05] Zhang, Y., Tan, Y. W., *et al.* *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature **438**, 201-4 (2005).
- [Zong'08] Zong, X., Yan, H., *et al.* *Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution on CdS by Loading MoS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation*. J. Am. Chem. Soc. **130**, 7176-7177 (2008).

5

PROPIEDADES ÓPTICAS DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO

Este capítulo se dedica al estudio sistemático mediante microscopía óptica de cristales bidimensionales de grafeno, dicalcogenuros de metales de transición y mica moscovita. Se ha medido, para distintas longitudes de onda en el espectro visible, el contraste óptico que presentan cristales de distintos espesores de estos materiales depositados sobre un sustrato de silicio con una capa de óxido de silicio. Hemos comprobado que, en todos los cristales estudiados, el contraste óptico medido se reproduce con precisión con un modelo basado en la ley de Fresnel. Esto demuestra la validez del modelo para estudiar el contraste óptico tanto de cristales aislantes como semiconductores o metálicos de espesor atómico. Mediante un ajuste de los valores experimentales del contraste a este modelo se ha determinado la parte real e imaginaria del índice de refracción de estos cristales bidimensionales en el espectro visible. Una vez determinado el índice de refracción es posible obtener las condiciones óptimas de longitud de onda y espesor de óxido de silicio para localizar los cristales bidimensionales mediante microscopía óptica.

1 Introducción

Tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, la exfoliación micromecánica es un método sencillo y rápido para fabricar cristales de espesor atómico de alta pureza y cristalinidad. Esta técnica, no obstante, produce además una gran cantidad de cristales de mayor espesor dificultando gravemente la identificación de los cristales más finos. Se podrían usar, en principio, las técnicas de microscopía de sonda próxima para usar técnicas de microscopía de sonda próxima (SPM) para discriminar los cristales por su espesor. Sin embargo, la baja densidad de cristales de espesor atómico en la superficie y el limitado rango de barrido de las microscopías SPM hace que el uso de estas técnicas sea inviable. La microscopía Raman es también capaz discriminar los cristales según su espesor [Ferrari'06] y su rango de barrido es mucho mayor que el de las microscopías de sonda próxima. Sin embargo, a día de hoy puede llevar varias horas el localizar un cristal de espesor atómico mediante microscopía Raman. Además se ha demostrado recientemente que cristales de NbSe₂ de espesor atómico pueden ser dañados durante las medidas de microscopía Raman [Staley'09]. Otra técnica alternativa para localizar cristales 2D es la microscopía electrónica de barrido que se caracteriza por un gran rango de barrido y por su velocidad de funcionamiento. Desgraciadamente, la exposición de superficies al haz de electrones suele precipitar residuos de carbono amorfo sobre la superficie, contaminando los cristales 2D fabricados.

5

El párrafo anterior ilustra cómo la dificultad no reside en fabricar los cristales de espesor atómico sino en ser capaces de localizarlos de una manera rápida, no destructiva y eficaz. Ahí es dónde radica el mayor avance del trabajo de Novoselov *et al.* [Novoselov'04], en el que propusieron un novedoso método para localizar cristales de grafeno en cuestión de minutos por medio de microscopía óptica.

El principio físico de cómo se puede “ver” un cristal de espesor atómico se puede ilustrar con el ejemplo de las películas delgadas de SiO₂. Es bien sabido que el espesor de las capas de SiO₂ crecidas sobre una oblea de Si se puede cuantificar con bastante precisión simplemente observando el color que presentan [Henrie'04, Kvavle'04]. Esto es debido a que el color de la oblea está determinado por la interferencia de los haces que son reflejados en las interfases aire/SiO₂

y SiO₂/Si, similar a un interferómetro Fabry-Perot. Los haces que interfieren tienen una diferencia de fase relativa que depende del espesor de la película de SiO₂ y de la longitud de onda, haciendo que la oblea presente colores que dependen del espesor de la capa de SiO₂. Ahora bien, si en lugar de una capa de SiO₂ depositamos un cristal muy fino, de grafito por ejemplo, observaremos un efecto parecido. En este caso, además, habrá que tener en cuenta que la transparencia del cristal dependerá de su espesor. Como consecuencia, la presencia del cristal modula la amplitud de los haces que interfieren. Cuando este cristal sea de espesor atómico, la diferencia de camino óptico y modulación de amplitud que introducirá entre los rayos reflejados en las interfases aire/grafito y grafito/Si será muy pequeña y la diferencia de color entre el cristal y el Si será prácticamente imperceptible. Este efecto se puede potenciar si en lugar de depositar el cristal sobre una oblea de Si se deposita sobre una oblea con una capa adicional de SiO₂ con unos 300 nm de espesor (Figura 5.1), tal y como hicieron Novoselov *et al.* [Novoselov'04]. De este modo, la pequeña diferencia de camino óptico introducida por los cristales de espesor atómico puede producir, para ciertas longitudes de onda, una interferencia destructiva/constructiva entre los haces reflejados en las distintas interfases, aumentando la visibilidad de estos cristales de espesor atómico [Blake'07, Roddaro'07, Teo'08, Bruna'09, Wang'09].

2 Microscopía óptica cuantitativa

En el capítulo anterior se mostró que la microscopía óptica puede usarse para localizar cristales de pocas capas de espesor y que el número exacto de capas se puede determinar al estudiar estos cristales con un AFM. En esta sección se describe cómo la microscopía óptica también se puede emplear para obtener el índice de refracción, tanto su parte real como imaginaria, de cristales de espesor atómico de en el rango visible.

2.1 Montaje experimental

Para el estudio con microscopía óptica cuantitativa de cristales bidimensionales se ha empleado un microscopio óptico Nikon Eclipse LV100 con un objetivo CFI60 LU Plan BD de 50× aumentos y una apertura numérica de 0.8 (véase la Sección 4 del capítulo anterior). Para facilitar el posterior análisis de las medidas

resulta conveniente iluminar las muestras con una longitud de onda determinada. Esto se puede conseguir por medio de nueve filtros paso-banda (10 nm de anchura a media altura) cuyas frecuencias centrales son 450 nm, 500 nm, 520 nm, 546 nm, 568 nm, 600 nm, 632 nm, 650 nm y 694 nm comprados en Edmund Optics¹.

2.1.1 Adquisición de las micrografías

Para registrar las imágenes de microscopía óptica se ha acoplado una cámara digital al trinocular del microscopio. El modelo de la cámara empleada es EO-5012C 1/2" de Edmund Optics². Esta cámara dispone de un sensor tipo CMOS (*complementary metal oxide semiconductor*) con 2560×1920 píxeles y con una resolución de 8-bit por píxel³. Es además destacable el reducido área de cada píxel $2.2 \times 2.2 \mu\text{m}^2$, lo que permite obtener micrografías con una gran resolución lateral. A modo de comparación, el área típica de los píxeles de las cámaras digitales réflex de lente única (SLR) actuales varía entre $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ y $9 \times 9 \mu\text{m}^2$. La elección de una cámara con un sensor CMOS en lugar de CCD (*charge-coupled device*), que presentan menor ruido de patrón fijo, está motivada por la velocidad del sensor. Para poder enfocar la imagen sin sensación de retardo es necesario emplear cámaras con una velocidad de refresco de entorno a 10 imágenes/segundo y los sensores CCD de alta resolución no son tan rápidos. La velocidad de refresco de la EO-5012C 1/2" está entre 6 imágenes/segundo y 32 imágenes/segundo dependiendo de ajustes como la ganancia del detector, tiempo de adquisición, etc.

El control de la cámara EO-5012C 1/2" se realiza a través de un ordenador al que se conecta por USB 2.0. El software de control de la cámara⁴ permite ajustar de modo manual muchos parámetros (ganancia de cada color, tiempo de adquisición, etc.) y realizar medidas durante la adquisición (distancias, histogramas de intensidad, intensidad en cada píxel, etc.). Esta posibilidad para medir la intensi-

¹ Números de referencia: NT43-111, NT43-117, NT43-121, NT43-125, NT43-127, NT43-130, NT43-133, NT43-137 y NT43-142 respectivamente.

² EO USB2.0 CMOS Machine Vision Cameras: EO-5012C 1/2" CMOS Color USB Camera. Número de referencia: NT59-368.

³ Se pueden distinguir 256 niveles de intensidad para cada color. Esto hace que la cámara pueda distinguir un total de $256 \times 256 \times 256$ colores (*Truecolor*).

⁴ uc480 viewer. Puede descargarse gratuitamente a través de Thorlabs y es compatible con otras cámaras. http://www.thorlabs.de/software_pages/ViewSoftwarePage.cfm?Code=DCx

dad en los píxeles del sensor y ajustar los parámetros en vivo permite evitar la saturación del sensor durante el proceso de adquisición. Nótese que hemos observado que cuando varios píxeles del sensor están saturados, el contraste óptico medido es inferior y depende fuertemente de la intensidad de iluminación. Cuando se evita la saturación del sensor, el contraste óptico puede determinarse con precisión puesto que no depende de la intensidad de iluminación.

2.1.2 Calibración de la resolución lateral

Para calibrar las dimensiones laterales de las micrografías se han empleado muestras patrón con un periodo bien conocido. En particular, un *digital versatile disc* DVD (0.74 μm de periodo), una rejilla holográfica⁵ (1 μm de periodo), un *compact disc* CD (1.6 μm de periodo) y una rejilla de calibración para AFMs⁶ (4 μm de periodo). Para minimizar el error en la calibración, se mide la distancia en varias decenas de periodos. En máxima magnificación (objetivo 50 \times) la calibración de la cámara EO-5012C 1/2" es $C_{\text{EOcam}} = 45.2 \pm 0.2 \text{ nm/píxel}$.

2.2 Medida del contraste óptico

Para medir el contraste óptico que presentan los cristales 2D depositados sobre el sustrato se siguen los siguientes pasos. Primero, se adquiere una micrografía óptica del cristal deseado a una cierta longitud de onda de iluminación. Durante la adquisición se tiene especial cuidado de que el sensor no se sature. Segundo, se separan los canales rojo, verde y azul de la imagen. Tercero, se selecciona el canal con mayor intensidad que depende de la longitud de onda del filtro empleado. Cuarto, se selecciona una región del cristal y se calcula la intensidad media y la desviación estándar. Quinto, se hace lo mismo en una región del sustrato cercana a la región anterior. Sexto, el contraste óptico (C) se calcula como:

$$C = \frac{I_1 - I_0}{I_1 + I_0}, \quad (5.1)$$

siendo I_0 e I_1 las intensidades medidas en el sustrato y en el cristal 2D respectivamente (véase la Figura 5.1). Se puede repetir el proceso con otro filtro para

⁵ Comprada en Edmund Optics. Número de referencia: NT39-502.

⁶ Comprada en nanoScience Instruments. Número de referencia: 32400.

obtener el contraste a distintas longitudes de onda. Para realizar parte de los pasos anteriores se emplea un programa de análisis de imágenes como Gwyddion⁷ o ImageJ⁸.

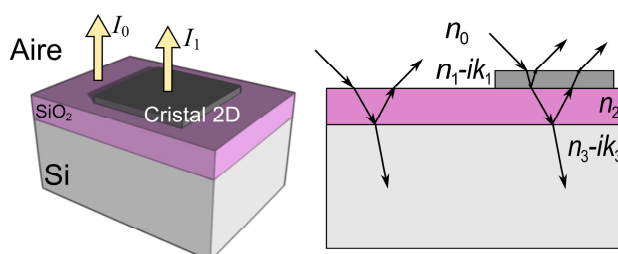


Figura 5.1: (Izquierda) Dibujo esquemático de un cristal 2D depositado sobre un sustrato de SiO₂/Si. El contraste óptico del cristal se define por medio de las intensidades reflejadas por el sustrato (I_0) y el cristal (I_1). A la derecha se muestra un trazado de rayos aproximado de los haces transmitidos y reflejados en las distintas interfases.

5

Cuando un cristal tiene zonas con distinto número de capas de espesor puede resultar muy ilustrativo construir un mapa de contraste óptico para relacionar los cambios de contraste con el espesor. Para construir estos mapas de contraste se adquiere una micrografía óptica (a una cierta longitud de onda de iluminación). Después se mide el valor promedio de intensidad en el sustrato de SiO₂ (I_0) y se emplea la expresión (5.1) en cada píxel de la imagen para calcular el contraste. De este modo el contraste en el sustrato es igual a cero y distinto de cero en las zonas cubiertas por los cristales 2D.

2.3 Origen del contraste óptico

Para interpretar el contraste óptico medido empleamos un modelo que se basa en aplicar la ley de Fresnel en cada una de las interfases [Blake'07, Roddaro'07]. De aquí en adelante emplearemos los subíndices 0, 1, 2 y 3 para referirnos a los medios aire, cristal 2D, SiO₂ y Si, respectivamente.

Resulta conveniente considerar primero el caso en el que sólo están presentes los medios aire ($n_0 = 1$), SiO₂ y Si. Las propiedades ópticas de la capa de Si, con-

⁷ <http://gwyddion.net/>

⁸ <http://rsbweb.nih.gov/ij/>

siderada semi-infinita, vienen determinadas por su índice de refracción complejo $\tilde{n}_3(\lambda)$ que depende fuertemente de la longitud de onda de iluminación (λ) en el rango visible [Herzinger'98]. La capa de SiO_2 , de espesor d_2 , viene descrita por su índice de refracción $n_2(\lambda)$ que también depende de la longitud de onda de iluminación [Herzinger'98].

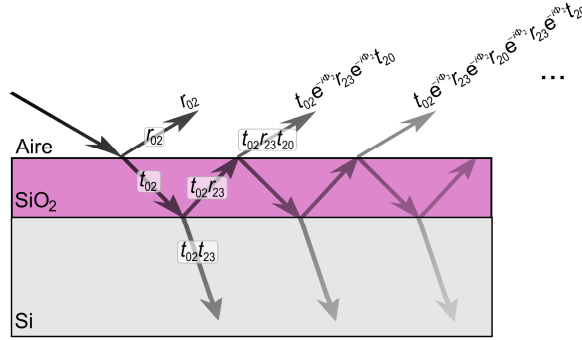


Figura 5.2: Dibujo esquemático del trazado de rayos de los haces transmitidos y reflejados en las distintas interfaces de una estructura multicapa aire/ SiO_2 /Si. En el dibujo se muestran los coeficientes de reflexión y transmisión para facilitar la interpretación de la expresión (5.2).

5

La amplitud total del haz reflejado (r) se obtiene de una suma infinita de haces debidos a reflexiones múltiples en la capa central de SiO_2 (véase la Figura 5.2). Cada vez que un haz llega a una interfase se aplican las ecuaciones de Fresnel, considerando tanto la parte real como imaginaria de los índices de refracción, y se tiene en cuenta el desfase de los distintos haces. Por ejemplo, la diferencia de fase entre los haces reflejados en la interfase aire/ SiO_2 y los que se transmiten en la interfase aire/ SiO_2 , recorren el SiO_2 , se reflejan en la interfase SiO_2/Si , recorren de nuevo el SiO_2 y se transmiten en la interfase SiO_2/aire es de $2\Phi_2$ (véase la Figura 5.2) con $\Phi_2 = 2\pi n_2 d_2 \cdot \cos(\theta_2)/\lambda$. La amplitud total del haz reflejado r se expresa como

$$r = r_{02} + t_{02} e^{-2i\Phi_2} r_{23} t_{20} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} (r_{23} r_{20} e^{-2i\Phi_2})^m \right], \quad (5.2)$$

en donde r_{ij} (t_{ij}) es la amplitud del haz reflejado (transmitido) en la interfase entre los medios i y j . Estos coeficientes r_{ij} y t_{ij} se pueden obtener con la ley de Fresnel.

Haciendo uso de las expresiones $r_{ij} = -r_{ji}$ y $t_{ij}t_{ji} - r_{ij}r_{ji} = 1$ y sumando la serie geométrica se obtiene

$$r = \frac{r_{02} + r_{23}e^{-2i\Phi_2}}{1 + r_{02}r_{23}e^{-2i\Phi_2}}. \quad (5.3)$$

La intensidad reflejada por la oblea de SiO₂/Si es entonces $I_0 = |r|^2$.

$$I_0(\lambda) = \left| \frac{r_{02} + r_{23}e^{-2i\Phi_2}}{1 + r_{02}r_{23}e^{-2i\Phi_2}} \right|^2. \quad (5.4)$$

Bajo la suposición de incidencia normal esta expresión se simplifica mucho dado que $r_{ij} = (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) / (\tilde{n}_i + \tilde{n}_j)$ y $\Phi_2 = 2\pi n_2 d_2 / \lambda$.

2.3.1 Formalismo de la matriz de transferencia

El procedimiento anterior resulta ilustrativo para comprender el efecto de las reflexiones múltiples en la intensidad reflejada por un sistema formado por varios medios. Sin embargo, aunque este procedimiento es válido para sistemas compuestos por un número cualquiera de medios, puede resultar incómodo para calcular la intensidad reflejada de sistemas con más de tres medios.

El formalismo de la matriz de transferencia es el acercamiento más indicado para analizar la propagación de la luz a través de un sistema compuesto por un número cualquiera de medios distintos [Teo'08].

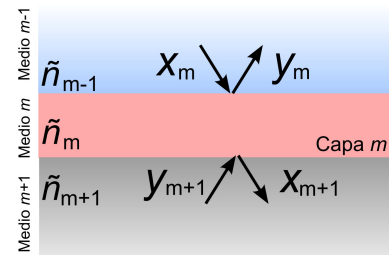


Figura 5.3: Diagrama de los haces entrantes y reflejados en las dos interfaces de una capa cualquiera m .

El caso más general es el de un sistema con $N+2$ medios. Asumiendo que tanto el medio 0 como el medio $N+2$ son infinitos, este sistema tendrá $N+1$ interfaces y N capas. En la capa m , entre los medios $m-1$ y $m+1$, se tiene un haz entrante (x_m) y otro reflejado (y_m) en la interfase entre los medios $m-1$ y m . Además, en la interfase entre los medios m y $m+1$ hay un haz entrante (y_{m+1}) y otro refle-

jado (x_{m+1}). Los haces a ambos lados de la capa se relacionan mediante la expresión:

$$\begin{pmatrix} x_m \\ y_m \end{pmatrix} = \tilde{M}_m \begin{pmatrix} x_{m+1} \\ y_{m+1} \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

con \tilde{M}_m definida como

$$\tilde{M}_m = \frac{1}{t_{m-1,m}} \begin{pmatrix} 1 & r_{m-1,m} \\ r_{m-1,m} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\Phi_m} & 0 \\ 0 & e^{-i\Phi_m} \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Cuando consideramos las N capas y $N+1$ interfases, la relación entre los haces incidentes y reflejados a ambos lados de la estructura multicapa se puede escribir como

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2 \cdot \dots \cdot \tilde{M}_m \cdot \dots \cdot \tilde{M}_N \cdot \frac{1}{t_{N,N+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{N,N+1} \\ r_{N,N+1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{N+1} \\ y_{N+1} \end{pmatrix} \\ = \tilde{M} \begin{pmatrix} x_{N+1} \\ y_{N+1} \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Suponiendo incidencia desde el medio 0, el haz y_{N+1} debe ser igual a cero. Por tanto se puede despejar $x_1 = M_{11} \cdot x_{N+1}$ y $y_1 = M_{21} \cdot x_{N+1}$. Nótese que M_{ij} es el elemento ij de la matriz de transferencia \tilde{M} . La intensidad reflejada por la estructura multicapa se define como

$$I = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2. \quad (5.8)$$

Nótese que con este formalismo general tan sólo involucra la multiplicación de $N+1$ matrices 2×2 para obtener la intensidad reflejada por un sistema formado por $N+2$ medios. Por tanto, resulta más sencillo obtener la expresión de la intensidad reflejada por el sistema compuesto por aire/cristal 2D/SiO₂/Si empleando el formalismo de la matriz de transferencia. Cuando se tiene en cuenta la presencia de un cristal 2D de espesor d_1 sobre el SiO₂ cuyo índice de refracción complejo es $\tilde{n}_1(\lambda)$, la intensidad reflejada viene dada por la expresión

$$I_1(\lambda) = \left| \frac{r_{01}e^{i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{12}e^{-i(\Phi_1-\Phi_2)} + r_{23}e^{-i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{01}r_{12}r_{23}e^{i(\Phi_1-\Phi_2)}}{e^{i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{01}r_{12}e^{-i(\Phi_1-\Phi_2)} + r_{01}r_{23}e^{-i(\Phi_1+\Phi_2)} + r_{12}r_{23}e^{i(\Phi_1-\Phi_2)}} \right|^2, \quad (5.9)$$

con $\Phi_1 = 2\pi\tilde{n}_1d_1/\lambda$ (suponiendo incidencia normal) el cambio de fase del haz al atravesar el cristal 2D.

Para interpretar los resultados experimentales de contraste óptico (Sección 2) hemos considerado que la iluminación es normal a la superficie. Por tanto, resulta apropiado discutir la validez de esta aproximación. Dada la apertura numérica $NA = 0.8$ del objetivo empleado, el contraste óptico calculado bajo la aproximación de incidencia normal será un 8% mayor que al considerar una iluminación extendida en un ángulo de unos 30% [Casiraghi'07, Roddaro'07]. Como la incertidumbre de la medida del contraste óptico es un 10%, el efecto de la apertura numérica se suele despreciar en las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9) [Blake'07, Jung'07], manteniendo así una forma sencilla y compacta.

5

De las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9) se deduce que si se determina el espesor del cristal 2D bajo estudio, con una medida de AFM, se puede usar el contraste óptico medido a distintas longitudes de onda para obtener su índice de refracción $\tilde{n} = n - i\kappa$. Por otro lado, si se conoce el índice de refracción del cristal 2D, es posible determinar el espesor de estos cristales sin necesidad de usar un AFM. Basta con ajustar el contraste óptico medido a distintas longitudes de onda empleando el espesor del cristal como parámetro.

3 Caracterización óptica de cristales bidimensionales

En los siguientes apartados se mostrarán los resultados del estudio sistemático mediante microscopía óptica cuantitativa de cristales de espesor atómico de grafeno, MoS_2 , NbSe_2 y mica moscovita.

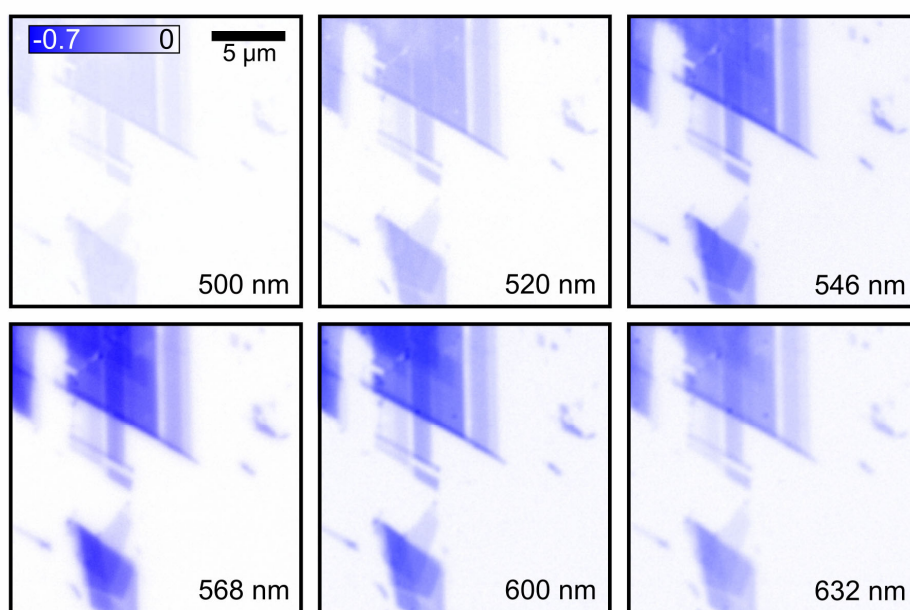


Figura 5.4: Mapas de contraste adquiridos, en el mismo cristal de pocas capas de grafeno mostrado en la Figura 4.2b del capítulo anterior (substrato de 300 nm de SiO_2), a distintas longitudes de onda de iluminación.

3.1 Grafeno

La Figura 5.4 muestra los mapas de contraste óptico adquiridos, a diferentes longitudes de onda, en el cristal de pocas capas de grafeno mostrado en la Figura 4.2b. En esta imagen se aprecian zonas con un contraste óptico muy tenue. Al estudiar estas zonas con AFM se comprueba que su espesor es de pocas capas de grafeno. Para relacionar el contraste óptico con el espesor, la Figura 5.5 muestra el contraste óptico medido a diferentes longitudes de onda en tres cristales de 1, 2 y 3 capas de grafeno de espesor. El contraste óptico muestra un marcado mínimo (contraste negativo) entorno a 560 nm de longitud de onda tanto para la monocapa como para la bicapa y tricapa. Otro resultado interesante es que para esa longitud de onda el contraste óptico decrece (se hace más negativo) de modo aproximadamente lineal con el número de capas, haciendo posible la identificación rápida de cristales de grafeno.

La Figura 5.5 también muestra el contraste óptico calculado con las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9), suponiendo que el índice de refracción del grafeno es igual que el del grafito en volumen ($\tilde{n}_1 = 2.6 - 1.3i$ e independiente de λ en el visible) (líneas sólidas en la figura) y emplando el número de capas de grafeno determinado mediante AFM. También hemos considerado variaciones del valor de \tilde{n}_1 del 5% que se muestran como la región sombreada entorno a las líneas sólidas. Dado que el ajuste de los datos experimentales al modelo es bastante bueno, se puede inferir que el índice de refracción del grafeno, dentro de la resolución experimental, es igual al del grafito y que no varía fuertemente en el rango visible. En la Figura 5.5 se observa, sin embargo, que el contraste experimental es sistemáticamente menor que el calculado. Esto está de acuerdo a lo discutido en la Sección 2.3 acerca del efecto de la apertura numérica del objetivo.

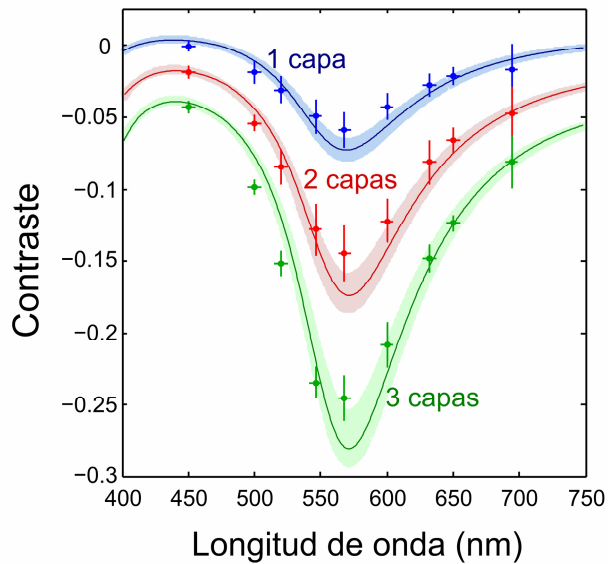


Figura 5.5: Contraste óptico medido para distintas longitudes de onda de iluminación en cristales de 1, 2 y 3 capas de grafeno de espesor (determinado por AFM). También se muestra la dependencia calculada con el modelo basado en la ley de Fresnel (líneas sólidas), suponiendo que el índice de refracción del grafeno es igual al del grafito en volumen con una incertidumbre del 5% (zona sombreada alrededor de la línea sólida). Nótese que los datos para 2 y 3 capas están desplazados verticalmente -0.025 y -0.05 por claridad.

Una vez conocido el índice de refracción del grafeno, se puede determinar el espesor de una muestra de grafeno mediante microscopía óptica cuantitativa sin necesidad de usar un AFM. Para ello hay que medir el contraste óptico en función de la longitud de onda y ajustarlo a las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9) usando el espesor del cristal como parámetro de ajuste. Nótese que para cristales con menos de 7 capas de espesor se puede determinar el número de capas con una precisión mejor que el 10%.

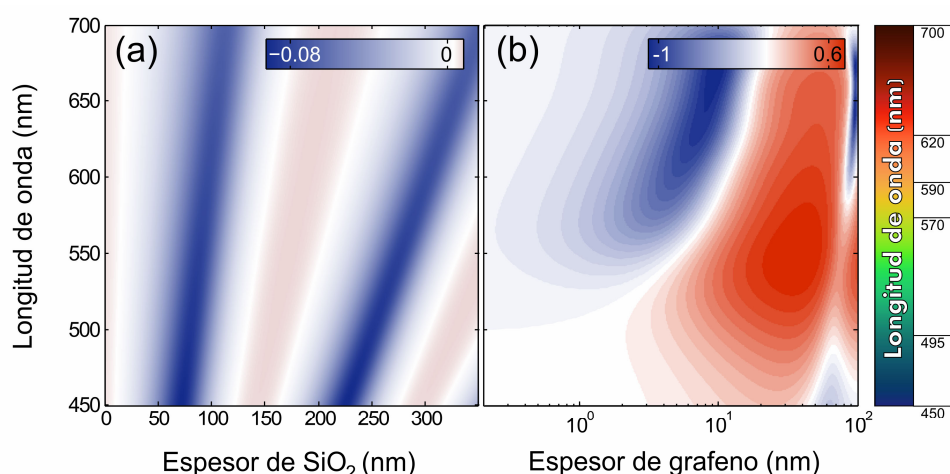


Figura 5.6: (a) Mapa de color del contraste óptico de una monocapa de grafeno en función de la longitud de onda y del espesor de SiO₂ calculado según las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9). (b) Contraste óptico calculado para un sustrato de 285 nm de SiO₂ en función de la longitud de onda y del espesor de la capa de grafeno. Los valores de las escalas de color se encuentran insertados en cada panel. A la derecha de la figura se ha añadido una barra en la que se relaciona los distintos colores del espectro visible con la longitud de onda de iluminación,

También se pueden emplear las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9) para calcular el contraste óptico de una monocapa de grafeno para diversos espesores de SiO₂ y distintas longitudes de onda de iluminación (Figura 5.6a), lo cual sirve como guía para buscar grafeno depositado sobre distintas obleas de SiO₂/Si. Según esta figura, existen dos espesores de óxido de silicio a los cuales el contraste del grafeno es apreciable por el ojo humano: 90 nm (-6% de contraste casi independiente de λ) y 285 nm (-6% para $\lambda \sim 550$ nm). Aunque el sustrato de 90 nm de SiO₂ permite una mejor visualización de los cristales de grafeno, es poco empleado porque capas de SiO₂ de menos de 200 nm suelen ser más defectuosas generando

problemas de fugas de corriente a través del SiO_2 . Por último, la Figura 5.6b representa el contraste óptico calculado para un sustrato de 285 nm de SiO_2 en función del espesor de grafeno y de la longitud de onda de iluminación. En ella se aprecia como para longitudes de onda mayores de 550 nm, los cristales de ~ 10 nm de espesor presentan un contraste similar al de una monocapa de grafeno, pudiendo dificultar la identificación de grafeno. Es recomendable, por tanto, emplear varias longitudes de onda de iluminación para localizar los cristales de grafeno.

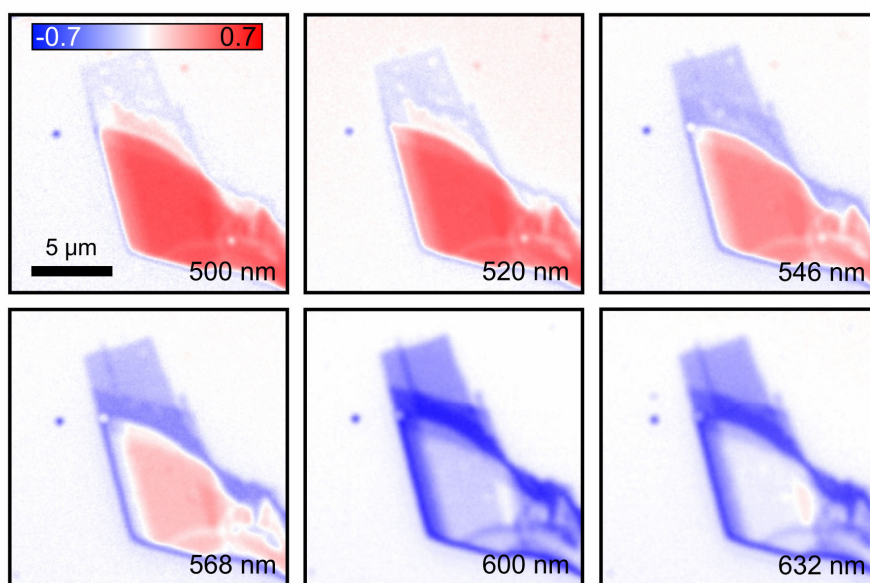


Figura 5.7: Mapas de contraste adquiridos, en el mismo cristal de pocas capas de MoS_2 mostrado en la Figura 4.5b (sustrato de 90 nm de SiO_2), a distintas longitudes de onda de iluminación.

3.2 Dicalcogenuros

El caso de la caracterización óptica de los cristales bidimensionales de MoS_2 y NbSe_2 resulta muy interesante puesto que se desconoce el índice de refracción, y su dependencia con la longitud de onda, de estos materiales en volumen. En este apartado mostraré cómo podemos determinar el índice de refracción de estos cristales por medio de un estudio sistemático de microscopía óptica cuantitativa.

Dado que puede que el índice de refracción de estos materiales dependa fuertemente de λ en el espectro visible, nos centraremos en determinar $n_1(\lambda)$ y $\kappa_1(\lambda)$. El procedimiento es ligeramente diferente al llevado a cabo con los cristales de grafeno. Ahora ajustaremos los valores experimentales de contraste vs. espesor del cristal medidos para una longitud de onda λ_i , obteniendo un par de valores $n_1(\lambda_i)$ y $\kappa_1(\lambda_i)$. Después se repite el proceso con otra longitud de onda de iluminación.

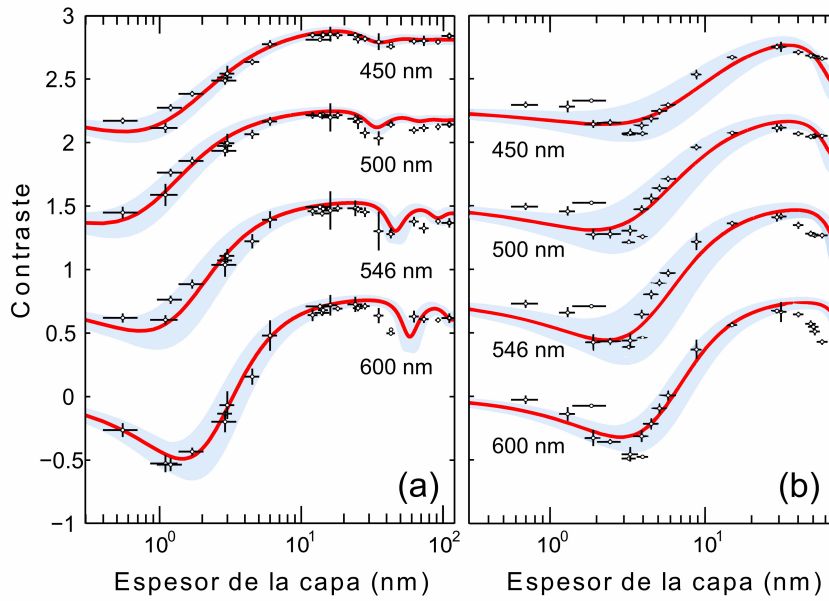


Figura 5.8: Contraste óptico en función del espesor de la capa de MoS₂ (a) o de NbSe₂ (b) adquiridos a distintas longitudes de onda de iluminación. Nótese que las trazas para 546 nm, 500 nm y 450 nm se han desplazado, por claridad, verticalmente 0.75, 1.5 y 2.25 de forma respectiva.

Los valores experimentales de contraste vs. espesor se obtienen al estudiar la misma región de la muestra mediante AFM en el modo de contacto (Figura 4.5 en el capítulo anterior) y microscopía óptica cuantitativa (Figura 5.7). Los valores obtenidos para el MoS₂ (panel a) y el NbSe₂ (panel b) se encuentran representados en la Figura 5.8. Las líneas sólidas en la Figura 5.8 muestran el contraste en función del espesor calculado con las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9) usando el índice de refracción complejo ($\tilde{n}_1 = n_1 - i\kappa_1$) que proporciona el mejor ajuste con los resultados experimentales. Las zonas sombreadas alrededor de las líneas sólidas se corresponden con las incertidumbres de los ajustes. La Figura 5.9 muestra

la parte real y compleja del índice de refracción determinado para cristales de espesor atómico de MoS₂ (panel a) y NbSe₂ (panel b). Es notable cómo el ajuste a los puntos contraste vs. espesor se desvía sistemáticamente para cristales de 1, 2 y 3 capas de NbSe₂. Sería necesario un estudio más exhaustivo del contraste óptico de cristales de 1, 2 y 3 capas para poder determinar si existe o no una dependencia con el espesor del índice de refracción del NbSe₂. Nótese que esta dependencia con el número de capas indicaría un cambio en la estructura de bandas con el número de capas de NbSe₂, lo cual plantea un problema interesante para estudiar tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado.

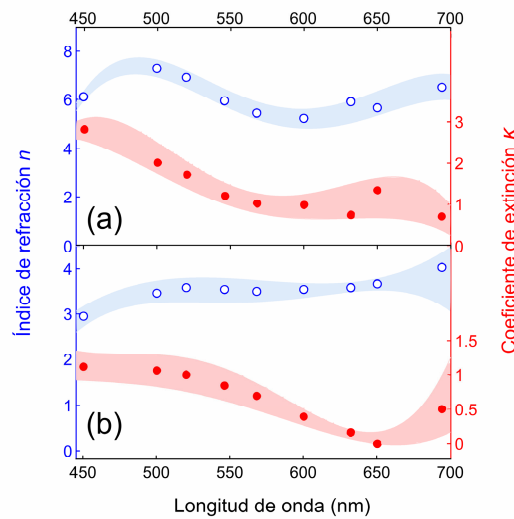


Figura 5.9: Índice de refracción (círculos azules huecos, eje izquierdo) y coeficiente de extinción (círculos rojos rellenos, eje derecho) determinados por medio de los ajustes a las curvas contraste vs. espesor. La zona sombreada indica la incertidumbre de los valores de n_1 y κ_1 . (a) Resultados para el MoS₂. (b) Resultados para el NbSe₂.

Una vez obtenido el índice de refracción para estos materiales podemos calcular, como en el caso del grafeno, el contraste de una monocapa en función de la longitud de onda y del espesor de SiO₂. Esto permite determinar el sustrato y longitud de onda óptimos para visualizar una monocapa de MoS₂ o de NbSe₂ por microscopía óptica. En la Figura 5.10a y la Figura 5.10c se muestra el contraste óptico calculado para monocapas de MoS₂ y NbSe₂ depositadas en sustratos con diversos espesores de SiO₂ y para distintas longitudes de onda de iluminación. Al igual que en el caso del grafeno, existen dos espesores de óxido de silicio a los cuales el contraste se maximiza: 55-60 nm, si se va a usar iluminación blanca, y unos 240 nm, empleando una iluminación de 500 nm. El contraste máximo que se puede lograr con estos materiales (-65 % para el MoS₂ y -17 % para el NbSe₂) es bastante mayor que en el caso del grafeno (-6 %). Esto se debe

a que la absorción de estos materiales en el rango visible es mayor que la del grafeno. Por último, la Figura 5.10b y la Figura 5.10d representan el contraste óptico calculado para un sustrato de 240 nm de SiO_2 en función del espesor de MoS_2 y NbSe_2 respectivamente y de la longitud de onda de iluminación.

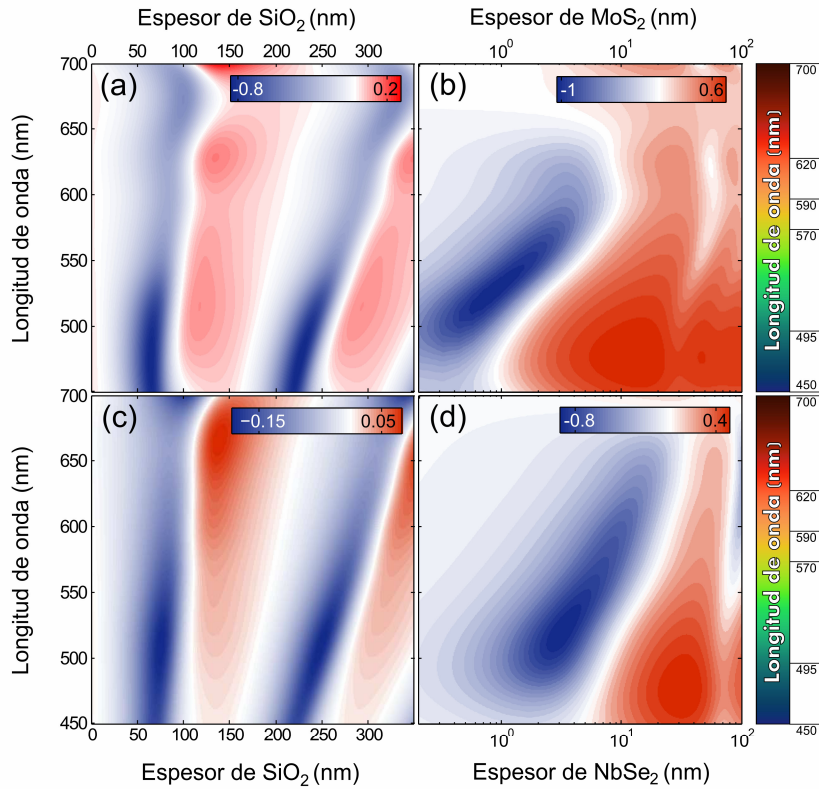


Figura 5.10: Mapa de color del contraste óptico de una monocapa de MoS_2 (a) y NbSe_2 (c) en función de la longitud de onda y del espesor de SiO_2 según las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9). (c) Contraste óptico calculado para un sustrato de 240 nm de SiO_2 en función de la longitud de onda y del espesor de MoS_2 (b) o de NbSe_2 (d). Los valores de las escalas de color se encuentran insertados en cada panel.

3.3 Mica moscovita

La Figura 5.11 muestra los mapas de contraste óptico adquiridos, en el cristal de mica moscovita mostrado en la Figura 4.7 del capítulo anterior (sustrato de 300 nm SiO_2), a las longitudes de onda de 500 nm, 520 nm, 546 nm, 568 nm, 600 nm y 632 nm. La caracterización óptica de los cristales 2D de mica mosco-

vita resulta más sencilla que la de los dicalcogenuros puesto que en este caso conocemos el índice de refracción de la mica moscovita en volumen ($n = 1.5 - 1.6$ y $\kappa = 0$) y sabemos que no presenta una fuerte dependencia con la longitud de onda de iluminación en el régimen visible.

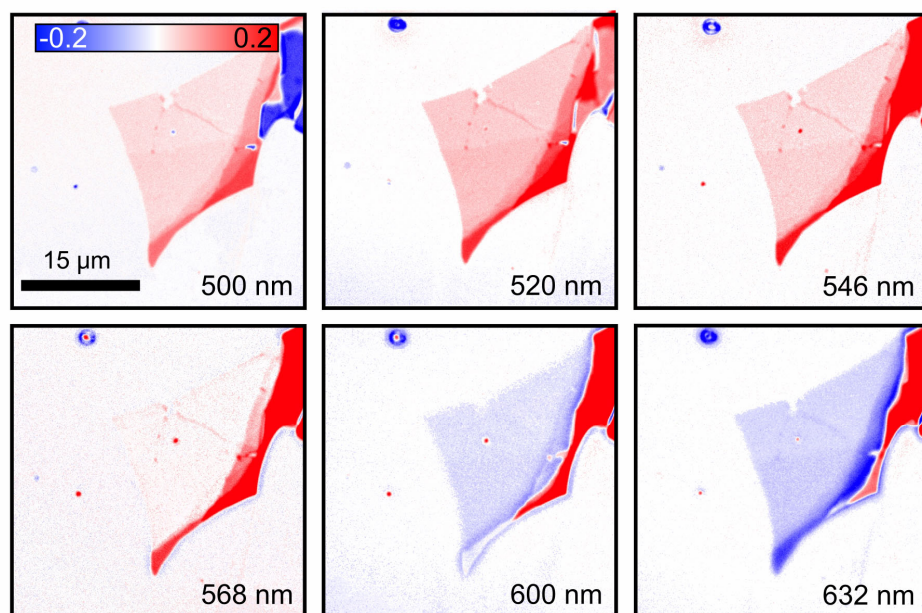


Figura 5.11: Mapas de contraste adquiridos, en el mismo cristal de mica moscovita mostrado en la Figura 4.7 del capítulo anterior, a distintas longitudes de onda de iluminación.

La Figura 5.12 muestra el contraste óptico medido en función de la longitud de onda para cristales con espesores de entre dos y diez capas de espesor. En esta figura también se muestra el contraste óptico vs. la longitud de onda calculado con las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9) usando $n_1 = 1.55$ (líneas sólidas) ± 0.1 (zona sombreada alrededor de la línea sólida), $\kappa_1 = 0$ y el espesor (d_1) medido con AFM en el modo de contacto. En general, los valores de contraste óptico experimentales se ajustan bastante bien a los valores calculados, indicando que el índice de refracción de los cristales de mica de espesor atómico se puede suponer, dentro de la resolución experimental, igual al valor de volumen. De la Figura 5.12 se observa que al igual que para el grafeno, el contraste experimental es sis-

temáticamente menor que el calculado de acuerdo a lo discutido en la Sección 2.3 sobre la apertura numérica del objetivo del microscopio.

Para estos cristales de entre 2 y 10 capas de espesor el contraste muestra un máximo entorno a $\lambda = 550$ nm, un mínimo (contraste negativo) a $\lambda = 630$ nm y un cruce por cero a $\lambda = 570$ nm. Además para $\lambda = 550$ nm y $\lambda = 630$ nm el contraste es lineal con el espesor (para espesores de hasta 40 nm) facilitando la identificación rápida de las capas más finas. Otro resultado importante es que la resolución experimental del contraste óptico permite distinguir cristales de dos capas de espesor de los de capas mediante microscopía óptica cuantitativa.

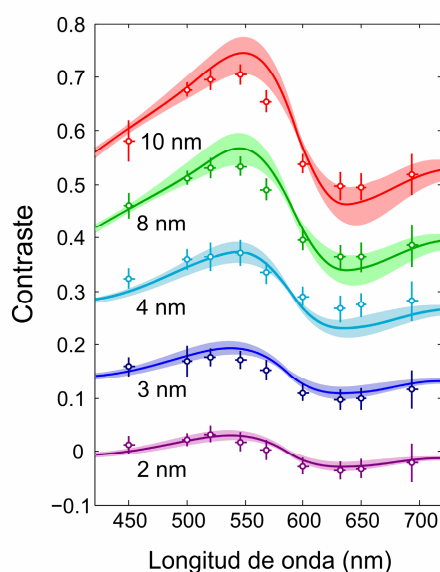


Figura 5.12: Contraste óptico medido para distintas longitudes de onda de iluminación en cristales de mica moscovita de 2, 3, 4, 8 y 10 capas de espesor (determinado por AFM en modo contacto). También se muestra la dependencia calculada con el modelo basado en la ley de Fresnel (líneas sólidas), suponiendo que el índice de refracción es $n = 1.55$ con una incertidumbre de ± 0.1 (zona sombreada alrededor de la línea sólida). Nótese que los datos para 1.5, 2, 4 y 5 celdas unidad de espesor se han desplazado verticalmente 0.15, 0.3, 0.45 y 0.6 respectivamente por claridad.

Una vez determinado que el índice de refracción de los cristales 2D de mica podemos usar de nuevo el modelo para calcular el contraste de una única capa de mica (1 nm de espesor) en función de la longitud de onda y del espesor de SiO_2 (Figura 5.13a). A diferencia del caso del grafeno y los dicalcogenuros MoS_2 y NbSe_2 , existen cuatro espesores de óxido de silicio en los cuales se maximiza el contraste 55 nm (-1.5% casi independiente de λ), 100 nm (+1.5% casi independiente de λ), 250 nm (-1.5% a $\lambda = 550$ nm y 0% a $\lambda = 500$ nm) y 300 nm (+1.5% a $\lambda = 550$ nm y 0% a $\lambda = 580$ nm). Nótese que el contraste óptico de estos cristales de mica se encuentra en el límite que puede detectar el ojo humano. El motivo de tan reducido contraste es que, a diferencia del grafeno y los dicalcogenuros, la

absorción de la mica en el rango visible es despreciable y todo el contraste que presenta es debido únicamente a la diferencia de camino óptico introducida por la presencia del cristal. La Figura 5.13c representa el contraste óptico calculado para un sustrato de 300 nm de SiO_2 en función del espesor de mica y de la longitud de onda de iluminación. En esta figura se observa que para $\lambda \sim 570$ nm el contraste óptico tiende a cero, lo cual es compatible con lo ya observado en los mapas de contraste (Figura 5.11) y en las curvas de contraste vs. longitud de onda (Figura 5.12).

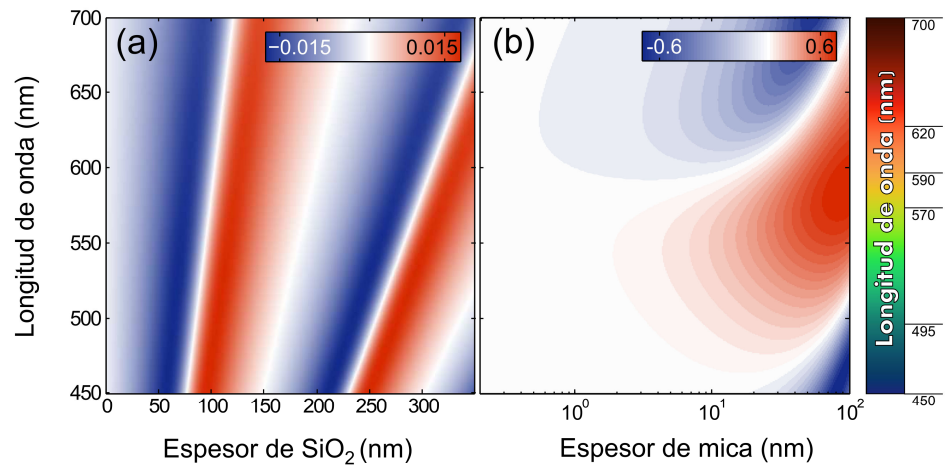


Figura 5.13: (a) Mapa de color del contraste óptico de una celda unidad de mica moscovita en función de la longitud de onda y del espesor de SiO_2 según las expresiones (5.1), (5.4) y (5.9). (b) Contraste óptico calculado para un sustrato de 300 nm de SiO_2 en función de la longitud de onda y del espesor de la capa de mica. Los valores de las escalas de color se encuentran insertados en cada panel.

4 Conclusiones y perspectivas

Se ha medido sistemáticamente, para distintas longitudes de onda de iluminación, el contraste óptico de cristales de espesor atómico con propiedades electrónicas muy diversas: grafeno (portadores de carga tipo fermiones de Dirac), MoS_2 (semiconductor con un *gap* de 1.6 eV), NbSe_2 (semimetal a temperatura ambiente y superconductor por debajo de $T = 7.2$ K) y mica moscovita (aislante). Cabe

destacar la ausencia en la literatura de estudios de este tipo en cristales de MoS_2 , NbSe_2 y mica moscovita. Se ha comprobado que, en todos los cristales estudiados, el contraste óptico medido se reproduce con precisión con un modelo basado en la ley de Fresnel. Mediante un ajuste de los valores experimentales del contraste a este modelo se han obtenido la parte real y compleja del índice de refracción de estos cristales bidimensionales en el rango visible del espectro. También se han determinado las condiciones óptimas de longitud de onda y espesor de óxido de silicio para localizar los cristales bidimensionales mediante microscopía óptica.

El carácter general de este método para determinar el índice de refracción complejo de cristales de espesor atómico, en el rango visible del espectro, abre la posibilidad de estudiar una gran variedad de materiales que se pueden preparar en forma de lámina bidimensional.

- [**Blake'07**] Blake, P., Hill, E. W., *et al.* *Making graphene visible*. Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- [**Bruna'09**] Bruna, M. y Borini, S. *Optical constants of graphene layers in the visible range*. Appl. Phys. Lett. **94**, 031901 (2009).
- [**Casiraghi'07**] Casiraghi, C., Hartschuh, A., *et al.* *Rayleigh imaging of graphene and graphene layers*. Nano Lett. **7**, 2711-7 (2007).
- [**Ferrari'06**] Ferrari, A., Meyer, J., *et al.* *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [**Henrie'04**] Henrie, J., Kellis, S., *et al.* *Electronic color charts for dielectric films on silicon*. Opt. Express **12**, 1464-1469 (2004).
- [**Herzinger'98**] Herzinger, C., Johs, B., *et al.* *Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation*. J. Appl. Phys. **83**, 3323 (1998).
- [**Jung'07**] Jung, I., Pelton, M., *et al.* *Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets*. Nano Lett. **7**, 3569-3575 (2007).
- [**Kvavle'04**] Kvavle, J., Bell, C., *et al.* *Improvement to reflective dielectric film color pictures*. Opt. Express **12**, 5789-5794 (2004).
- [**Novoselov'04**] Novoselov, K. S., Geim, A. K., *et al.* *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666-669 (2004).
- [**Roddaro'07**] Roddaro, S., Pingue, P., *et al.* *The optical visibility of graphene: Interference colors of ultrathin graphite on SiO₂*. Nano Lett. **7**, 2707-2710 (2007).
- [**Staley'09**] Staley, N. E., Wu, J., *et al.* *Electric field effect on superconductivity in atomically thin flakes of NbSe₂*. Phys. Rev. B **80**, 184505-6 (2009).
- [**Teo'08**] Teo, G., Wang, H., *et al.* *Visibility study of graphene multilayer structures*. J. Appl. Phys. **103**, 124302 (2008).
- [**Wang'09**] Wang, X., Zhao, M. y Nolte, D. D. *Optical contrast and clarity of graphene on an arbitrary substrate*. Appl. Phys. Lett. **95**, 081102 (2009).

6

PROPIEDADES MECÁNICAS DE MEMBRANAS SUSPENDIDAS DE MoS₂

A lo largo de este capítulo se presenta el resultado de las medidas de la deformación elástica de membranas suspendidas de MoS₂ de espesor atómico. Primero se muestra cómo las membranas suspendidas de MoS₂ pueden fabricarse directamente por exfoliación micromecánica sobre un sustrato con *agujeros* sin exponer el MoS₂ a sustancias contaminantes como resinas litográficas. La medida de la deformación elástica de estas membranas, de área micrométrica y espesor nanométrico, se lleva a cabo con un microscopio de fuerzas atómicas. A pesar del espesor nanométrico de los cristales de MoS₂, las curvas fuerza vs. distancia adquiridas al efectuar ciclos de carga con la punta del microscopio en el centro de las membranas pueden interpretarse mediante un modelo de mecánica del continuo, para obtener su pre-tensión y módulo de Young. Tras analizar decenas de membranas de entre 5 y 25 capas de MoS₂ de espesor podemos concluir que son flexibles y extraordinariamente duras (módulo de Young de 0.30 ± 0.07 TPa).

1 Introducción

El disulfuro de molibdeno, MoS₂, es un dicalcogenuro de metal de transición compuesto por el apilamiento de capas de S-Mo-S. Mientras que los átomos de una capa están fuertemente ligados por enlaces covalentes-iónicos mixtos, las capas se atraen débilmente entre ellas por fuerzas de van der Waals. Esta fuerte anisotropía en la estructura de sus enlaces hace que este material se presente en forma de cristales finos, altamente flexibles y fáciles de exfoliar. La estructura laminar del MoS₂ hace que sea, junto con el grafito, uno de los materiales más empleados en la industria como lubricante sólido. En cuanto a sus propiedades eléctricas el MoS₂ es un semiconductor cuyo *gap* depende del número de capas, lo cual ha suscitado mucho interés recientemente [Lee'10, Mak'10, Ramakrishna Matte'10, Splendiani'10, Wei'10]. Por ejemplo, el MoS₂ en volumen tiene un *gap* indirecto de 1 eV mientras que cálculos recientes [Mak'10, Ramakrishna Matte'10, Splendiani'10, Wei'10] indican que una monocapa de MoS₂ presenta un *gap* directo de 1.6 eV. Esta combinación de propiedades eléctricas y mecánicas hace que se considere la utilización de MoS₂ para fabricar transistores de efecto campo flexibles. Ayari y colaboradores [Ayari'07] demostraron que es posible fabricar transistores de efecto campo incluso con cristales de MoS₂ con decenas de nanómetros de espesor.

6

Hasta la fecha, no obstante, no se han estudiado las propiedades mecánicas de estas nanoláminas de MoS₂, las cuales rigen su aplicabilidad como lubricante sólido o en futuros dispositivos electrónicos flexibles y pueden diferir sensiblemente de las propiedades medidas para el MoS₂ en volumen. El tamaño nanométrico de estos cristales de MoS₂ hace que su caracterización mecánica mediante técnicas convencionales sea extremadamente difícil. El microscopio de fuerzas atómicas (AFM), gracias a su alta resolución lateral y sensibilidad de fuerza, se ha empleado ampliamente como una potente herramienta para estudiar las propiedades mecánicas de sistemas nanométricos. Así, mediante AFM se han investigado las propiedades mecánicas de numerosos sistemas unidimensionales tales como nanohilos y nanocintas (*nanobelts*) de ZnO, ZnS, nanotubos de WS₂ y carbono, nanohilos de SiC, Au, Si, SnO₂, WO₃, LaB₆, Si₃N₄ y polímeros, etc. Los estudios mediante AFM de las propiedades mecánicas de cristales bidimensionales, sin embargo, se han limitado a muy pocos sistemas: grafeno [Frank'07,

Lee'08, Poot'09, Traversi'10], óxido de grafeno [Gómez-Navarro'08], Na_{0.5}-fluorhectorita [Kunz'09] y nitruro de boro hexagonal [Li'09, Song'10]. Esto se ha debido principalmente a la dificultad que reside en la fabricación y localización de láminas de espesor atómico (Capítulos 4 y 5). La necesidad de caracterizar las propiedades mecánicas de nanoláminas de MoS₂ para futuras aplicaciones microelectrónicas y la escasez de estudios sobre las propiedades mecánicas de cristales bidimensionales han sido una doble motivación para llevar a cabo el trabajo que se presenta en este capítulo.

2 Fabricación de nanomembranas de MoS₂

Las pruebas de flexión en tres puntos son usadas con regularidad para medir las propiedades mecánicas de materiales macroscópicos. Para trasladar este tipo de medida a cristales de espesor nanométrico se debe suspender una parte del cristal sobre una trinchera o pozo y emplearse la punta de un AFM para aplicar una carga puntual en la nanoviga o nanomembrana que se desea estudiar. Al suspender el cristal sobre una trinchera obtenemos una geometría muy similar a la de las pruebas macroscópicas de flexión en tres puntos, el cristal está fijo en las partes soportadas por medio de la fuerza de adhesión MoS₂-substrato y la flexión se produce al ejercer una fuerza con la punta en el centro de la parte suspendida.

El procedimiento más común para conseguir esta geometría suspendida es depositar el cristal bidimensional sobre un substrato de SiO₂/Si y excavar una trinchera debajo por ataque químico del SiO₂ con una máscara de resina litografiada por haz de electrones [Frank'07, Gómez-Navarro'08]. Sin embargo, como ya se describió en la Sección 7 del Capítulo 4, los cristales de espesor atómico son especialmente sensibles a la exposición de su superficie a agentes químicos que pueden modificar sus propiedades de modo inhomogéneo e incontrolado. Un procedimiento alternativo para obtener cristales 2D suspendidos es transferir los cristales que se desean estudiar sobre un substrato en el que se han fabricado previamente las trincheras. En este procedimiento, sin embargo, suele ser necesario depositar electrodos sobre las zonas soportadas para asegurar el anclaje de la nanoviga [Li'09], empleándose de nuevo litografía por haz de electrones. Esto puede solucionarse si en lugar de trincheras se emplea un substrato con agujeros. Al transferir los cristales 2D sobre estos substratos se consigue que la superficie so-

portada del cristal 2D sea mayor que en el caso de las trincheras, haciendo que la adhesión con el sustrato sea lo suficientemente fuerte para anclar las membranas por el perímetro durante las medidas de flexión [Lee'08, Poot'09, Song'10]. Además, las regiones suspendidas presentan una geometría de membrana circular anclada por sus bordes que, dada su simetría, ha sido estudiada ampliamente en la literatura.

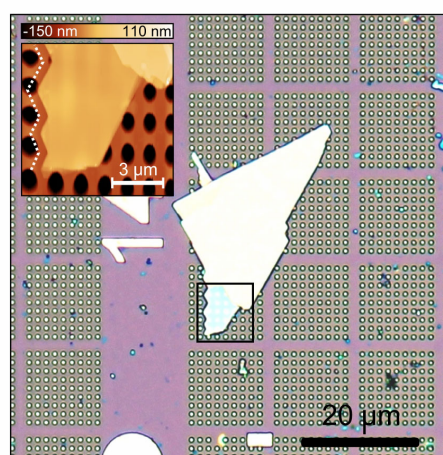


Figura 6.1: Micrografía óptica de un cristal de MoS_2 de 45 nm de espesor depositado sobre una matriz de pozos en un sustrato de 285 nm SiO_2/Si . En la imagen se aprecian los bordes rectos y formando ángulos bien definidos del cristal de MoS_2 . (Inserto) Imagen de topografía, adquirida con un AFM en el modo de contacto, de la región marcada con un cuadrado en la micrografía óptica. Aquí se aprecia con mayor detalle el borde del cristal formando ángulos de 120° (la línea punteada al lado es una guía para el ojo).

6

Los sustratos que hemos empleado son obleas de silicio dopadas con una capa de 285 nm de óxido de silicio crecida térmicamente encima. Menno Poot, de la universidad técnica de Delft (en el grupo del Prof. Herre van der Zant), ha fabricado agujeros circulares de 1.1 μm de diámetro en el sustrato por medio de ataque químico con ácido hidrofúorídrico a través de una máscara de resina fabricada por litografía por haz de electrones [Witkamp'06]. Los cristales de MoS_2 de espesor nanométrico se depositan sobre este sustrato por medio de la técnica de exfoliación micromecánica basada en sellos de poly(dimetil) siloxano descrita en detalle en la Sección 3 del Capítulo 4. De este modo, conseguimos varias decenas de cristales de menos de 20 nm de espesor suspendidos totalmente sobre los pozos del sustrato. Una inspección más detallada de estas muestras revela que los bordes de los cristales son muy rectos y tienden a formar ángulos bien definidos (Figura 6.1), tal y como se espera en muestras de alta cristalinidad.

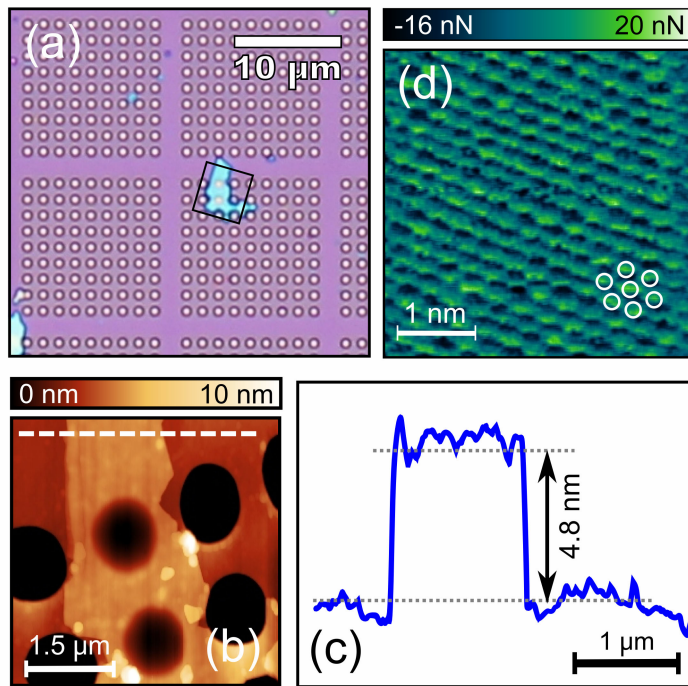


Figura 6.2: (a) Micrografía óptica de un cristal de MoS₂ de 4.8 nm de espesor (8 capas) en un sustrato de 285 nm SiO₂/Si con una matriz de pozos. A pesar de que el cristal cubre un par de pozos, es lo suficientemente fino como para que se vean los pozos sobre los que está suspendido, los cuales presentan un color ligeramente distinto de los demás. (b) Topografía en el modo de contacto de un AFM de la región marcada con un cuadrado en la micrografía óptica. (c) Perfil topográfico adquirido a lo largo de la línea blanca a trazos marcada en la topografía AFM. (d) Imagen de fuerza normal adquirida en el modo AFM de altura constante en el centro de una membrana suspendida de 3 nm de espesor. En ella se resuelve que el espaciado entre los átomos de azufre de la superficie es de 0.3 nm.

Las membranas de MoS₂ se pueden localizar rápidamente con la ayuda de un microscopio óptico (véase la Sección 4 del Capítulo 4). En particular, cristales de menos de 30 nm de espesor se pueden identificar fácilmente por su contraste negativo bajo iluminación con luz roja ($\lambda = 600 \pm 5$ nm). Además, para esta longitud de onda el contraste decrece de forma aproximadamente lineal con el número de capas de MoS₂, haciendo más sencilla la discriminación de los cristales según su espesor (véase la Sección 2.2 del Capítulo 5). Tras localizar las membranas de menor espesor, su topografía se estudia mediante AFM en modo de contacto.

Hemos preferido emplear este modo a los modos dinámicos para evitar posibles artificios en la determinación del espesor de las membranas [Nemes-Incze'08]. Nótese que la determinación precisa del espesor de las membranas es necesaria para extraer sus propiedades mecánicas de las medidas de deformación vs. fuerza aplicada.

La Figura 6.2a muestra una micrografía óptica de un cristal de MoS₂ de 4.8 nm (8 capas) de espesor suspendido sobre dos pozos. La Figura 6.2b es una imagen de topografía, adquirida con un AFM en el modo de contacto, de la región marcada con un cuadrado en la micrografía óptica. El perfil topográfico mostrado en la Figura 6.2c se ha adquirido a lo largo de la línea blanca a trazos en la Figura 6.2b. Mediante microscopía AFM en modo contacto es posible además resolver la periodicidad de la red [Gan'09] en la superficie de las membranas de MoS₂, incluso en la parte suspendida, demostrando la limpieza de los cristales fabricados. La Figura 6.2d es una imagen de fuerza normal, adquirida con AFM en modo de altura constante, del centro de una membrana suspendida de 3 nm de espesor. En ella se pueden apreciar los átomos de azufre de la superficie de la membrana con un espaciado de 0.3 nm, de acuerdo con lo observado con microscopía STM [Qin'91].

6

3 Deformación elástica de nanomembranas de MoS₂

En esta sección se estudia la deformación elástica de membranas de MoS₂ de espesor nanométrico al ser sometidas a ciclos de carga, en su centro, con la punta de un AFM¹. Se emplea un modelo de mecánica del continuo para interpretar los resultados experimentales. Hemos encontrado que este modelo continuo puede extrapolarse incluso para membranas de espesor atómico. De los datos experimentales y el modelo se pueden determinar propiedades mecánicas de los cristales ultrafinos de MoS₂ como el módulo de Young.

¹ Este proceso es denominado indentación en muchas referencias de la literatura. Sin embargo, la palabra indentación también se usa para referirse al procedimiento empleado en las pruebas de dureza de materiales. En ellas se aplica una carga a una punta en contacto con una superficie para producir una deformación plástica. En este capítulo se estudian deformaciones elásticas y por tanto cuando se emplee el término indentación será en el contexto de deformaciones reversibles de las membranas.

3.1 Comportamiento elástico de las membranas según la mecánica del continuo

Dado que la fuerza sobre las membranas se va a aplicar con una punta de AFM, la primera duda que surge es cómo considerar la fuerza aplicada por la punta. Mediante simulaciones de elementos finitos en sistemas similares (membranas de grafeno), Lee *et al.* [Lee'08] demostraron que las curvas fuerza-deformación no dependen del radio de curvatura del apex (a) de la punta del AFM² siempre y cuando $a \ll R$, siendo R el radio de la membrana circular suspendida. Es más, las curvas fuerza-deformación son insensibles, dentro de la resolución experimental, a la posición exacta de la punta si ésta se coloca en el centro de la membrana con una precisión de $\pm R/10$. Podemos considerar, por tanto, que la fuerza ejercida por la punta del AFM es una fuerza puntual aplicada en el centro de la membrana. Por otra parte, vamos a modelizar la membrana de MoS₂ como una lámina circular, de un material elástico y lineal, sujeta en su perímetro y sometida a una fuerza puntual en su centro. Las condiciones de contorno consideradas son $\delta(R) = 0$ y $d\delta/dr(R) = 0$, con δ la deflexión de la membrana. Para calcular su deformación (δ) ante una cierta fuerza (F) se pueden considerar dos casos límites.

El primer caso límite es el de una membrana elástica pre-tensada cuya rigidez de flexión es despreciable [Wan'03]:

$$F = \pi T \delta, \quad (6.1)$$

en donde T es la pre-tensión de la membrana. El origen de esta tensión inicial de la membrana podría deberse a la adhesión con el substrato o a fuerzas introducidas durante el proceso de fabricación. Para mayores cargas aplicadas, la dependencia de la deflexión con la fuerza contiene además un término cúbico [Wan'03, Lee'08] que da cuenta del endurecimiento de la membrana por el aumento de la tensión durante la indentación,

² Los microflejes que hemos empleado en esta medida tienen una punta con un radio de unos 20 nm.

$$F = \pi T \delta + \frac{q^3 E d}{R^2} \delta^3, \quad (6.2)$$

con E el módulo de Young de la membrana y d su espesor. La constante q se define como $q = 1/(1.05 - 0.15\nu - 0.16\nu^2)$ con ν el coeficiente de Poisson del MoS₂ ($\nu = 0.125$ [Lovell'96]).

El segundo caso límite es aquel de un disco elástico bajo flexión sin considerar ninguna pre-tensión [Landau'59]:

$$F = \frac{4\pi E}{3(1-\nu^2)} \cdot \left(\frac{d^3}{R^2} \right) \cdot \delta. \quad (6.3)$$

La relación entre la deformación de las membranas de MoS₂ y la fuerza aplicada se puede obtener, a primer orden, sumando las expresiones (6.2) y (6.3):

$$F = \left[\frac{4\pi E}{3(1-\nu^2)} \cdot \left(\frac{d^3}{R^2} \right) + \pi T \right] \delta + \frac{q^3 E d}{R^2} \delta^3. \quad (6.4)$$

De la expresión (6.4) se deduce que para membranas de gran espesor el término proporcional a d^3/R^2 es el que domina en la relación fuerza/deformación, esto es el término de la flexión de un disco circular elástico [ecuación (6.3)]. La relación fuerza/deformación es lineal con una constante de proporcionalidad k_{ef} ,

$$k_{ef} = \frac{4\pi E}{3(1-\nu^2)} \cdot \left(\frac{d^3}{R^2} \right) + \pi T. \quad (6.5)$$

Como se aprecia en la expresión (6.5), en k_{ef} están involucrados tanto el módulo de Young como la pre-tensión de la membrana. Para obtener el módulo de Young de las membranas gruesas, a través de la medida de su constante elástica efectiva, es necesario conocer previamente su pre-tensión. El caso de las membranas más finas es distinto puesto que la relación fuerza/deformación es marcadamente no-lineal. Mientras que en el término lineal están mezclados el módulo de Young y la pre-tensión, en el término cúbico sólo está presente el módulo de Young. Entonces, al ajustar las curvas fuerza/deformación a la expresión (6.4) podremos obtener tanto el módulo de Young como la pre-tensión de las membranas finas de

MoS₂. A continuación podríamos usar el valor medio de la pre-tensión, obtenida para las membranas más finas, para determinar el módulo de Young de las membranas más gruesas a través de la medida de su constante elástica efectiva y de la expresión (6.5).

3.2 Indentación en membranas suspendidas de MoS₂

Se han estudiado las deformaciones elásticas de cristales de espesor nanométrico de MoS₂ al ser sometidos a un ensayo de flexión. Para ello se emplea un AFM para aplicar ciclos de carga en el centro de membranas suspendidas de MoS₂ mientras se mide su deflexión.

Se han estudiado 26 membranas suspendidas de MoS₂ con espesores de entre 3 nm y 15 nm (de 5 a 25 capas) mediante un AFM Nanotec Cervantes de Nanotec Electrónica en condiciones ambiente (Sección 5 del Capítulo 4). Con la ayuda de un microscopio óptico de gran distancia de trabajo se puede colocar la punta del AFM sobre el cristal de MoS₂ que nos interesa. A continuación se emplea el modo de contacto del AFM para determinar el espesor del cristal (d), que será un parámetro muy relevante para determinar las propiedades mecánicas del material. Después se coloca la punta del AFM en el centro de la membrana para proceder a aplicar el ciclo de carga. Para ello se realizan barridos disminuyendo secuencialmente el área para disminuir los efectos derivados de la no-linealidad o de la fluencia del piezotubo de barrido.

6

Una vez en el centro de la membrana suspendida realizamos las medidas de nanoindentación adquiriendo curvas de fuerza vs. desplazamiento, curvas $F(z)$ de aquí en adelante, con el AFM. En la Figura 6.3a se presenta un dibujo esquemático de un experimento de nanoindentación. La deformación elástica de la lámina (δ) se relaciona con la deflexión del microfleje del AFM (Δz_{fleje}) y con el desplazamiento de la muestra realizado por el piezotubo de barrido del AFM (Δz_{piezo}) como:

$$\delta = \Delta z_{\text{piezo}} - \Delta z_{\text{fleje}}. \quad (6.6)$$

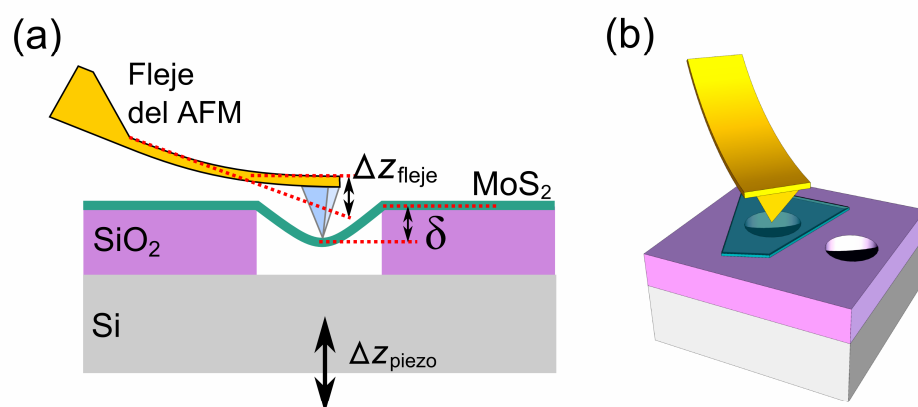


Figura 6.3: (a) Dibujo esquemático de una medida de nanoindentación en una membrana de MoS₂. En este esquema se muestra cómo al producir un desplazamiento de la muestra con el piezotubo de barrido del AFM tanto el fleje como la membrana se deforman. (b) Representación tridimensional del dibujo esquemático mostrado en (a).

Para poder determinar Δz_{fleje} calibramos el detector de la deflexión del haz láser del AFM mediante curvas $F(z)$ adquiridas en el sustrato de SiO₂/Si. Esto se hace así porque cuando la punta del AFM está en contacto con una superficie dura como el SiO₂, la deflexión del fleje es igual al desplazamiento del piezo del AFM. La fuerza aplicada durante el ciclo de carga se relaciona con la deflexión del fleje por medio de su constante elástica (k_{fleje}) $F = k_{\text{fleje}} \cdot \Delta z_{\text{fleje}}$. Aunque los fabricantes proporcionan valores nominales de la constante elástica de los flejes³, es bien conocido que la constante elástica presenta una gran dispersión. Por tanto, resulta conveniente realizar una calibración previa de los flejes empleados en los experimentos para poder cuantificar los resultados. La constante elástica del fleje empleado en estos experimentos se ha determinado por el método de Sader [Sader'99] siendo $k_{\text{fleje}} = 0.88 \pm 0.20$ N/m.

3.2.1 Deformación elástica de membranas *finas*

Se ha observado que la relación entre la fuerza aplicada y la deformación de membranas con menos de 10 capas de espesor tiene un comportamiento marcadamente no-lineal. Según la expresión (6.4), esto se corresponde con una situa-

³ 0.76 N/m para el modelo empleado en estos experimentos

ción en la que domina el comportamiento mecánico tipo membrana pre-tensada que se estira por la acción de la carga aplicada. Hemos encontrado que el modelo de mecánica del continuo (apartado 3.1) reproduce los resultados experimentales obtenidos incluso para membranas de tan sólo 6 capas de espesor.

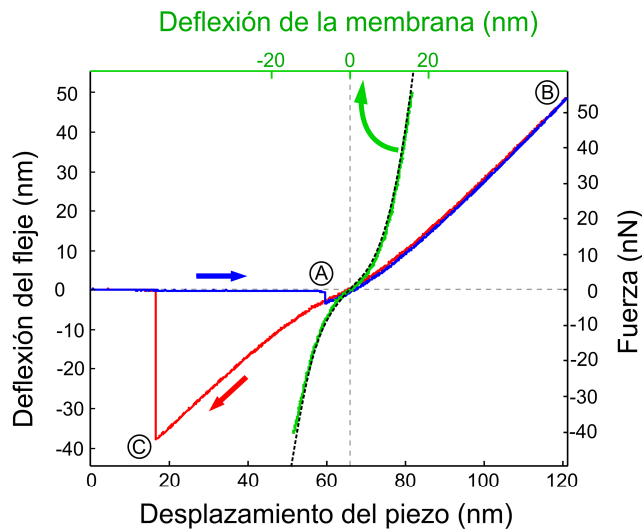


Figura 6.4: Curvas de fuerza en función del desplazamiento del piezotubo del AFM adquiridas durante un ciclo de carga aplicado en el centro de una membrana de espesor $d = 4.8$ nm y radio $R = 550$ nm. Se muestran las curvas de entrada (azul) y salida (rojo) del contacto. La curva verde representa la relación entre la fuerza (eje derecho) y la deformación δ de la membrana (eje superior). También se ha representado el ajuste por mínimos cuadrados (curva negra punteada) a la expresión (6.4) para obtener el módulo de Young $E = 0.35 \pm 0.02$ TPa y la pre-tensión $T = 0.05 \pm 0.02$ N/m de esta membrana.

6

Empleando la expresión (6.6) podemos obtener la relación entre la fuerza aplicada y la deformación de la membrana a través de las curvas $F(z)$. En la Figura 6.4 se muestran las curvas $F(z)$ de entrada (azul) y salida (rojo) del contacto adquiridas durante una indentación en el centro de una membrana de 8 capas de espesor y un radio de 550 nm. El ciclo de carga comienza con la punta separada de la muestra. Después se estira el piezotubo hasta que la punta salta al contacto con la muestra (punto A). Una vez en contacto punta y muestra, se continúa estirando el piezo (hasta el punto B) lo que produce una deformación elástica tanto del fleje como de la membrana. Se finaliza el ciclo encogiéndose el piezo-

tubo hasta que la punta salta fuera del contacto punta-muestra (punto C) y se vuelve a la separación punta-muestra inicial.

La curva verde muestra la relación entre la fuerza aplicada y la deformación de la membrana (eje superior de la figura) obtenida de la curva de salida al contacto y la expresión (6.6). La curva fuerza/deformación se puede ajustar a la expresión (6.4) empleando el módulo de Young E y la pre-tensión T de la membrana como parámetros de ajuste (curva negra punteada). De este modo hemos determinado el módulo de Young y la pre-tensión de 13 membranas de MoS₂ de entre 3 y 6 nm de espesor (véanse los histogramas de la Figura 6.5).

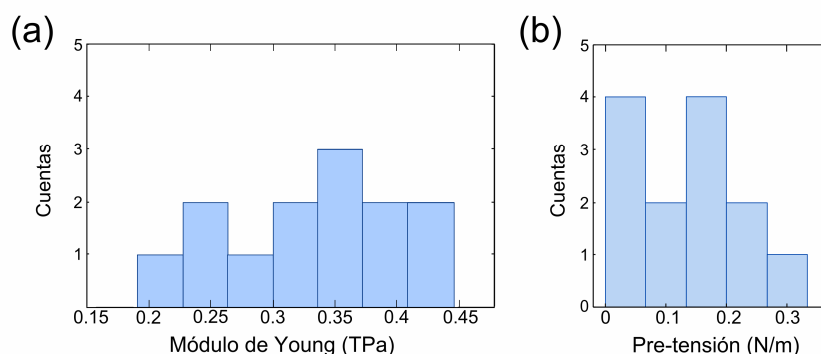


Figura 6.5: Histogramas contruidos con los valores del módulo de Young (a) y de la pre-tensión (b) obtenidos para 13 membranas de MoS₂ de entre 5 y 10 capas de espesor. El valor medio del módulo de Young es 0.33 TPa y su desviación estándar es 0.07 TPa. El valor medio de la pre-tensión es 0.13 N/m y la desviación estándar es 0.10 N/m.

6

3.2.2 Deformación elástica de membranas gruesas

Para membranas de más de 10 capas de espesor, las curvas fuerza vs. deformación son lineales. Esto se debe, según el modelo de mecánica del continuo, a que domina el comportamiento mecánico tipo disco elástico que se flexiona por la acción de la carga aplicada.

Para curvas fuerza/deformación lineales, el ajuste a la expresión (6.4) proporciona valores muy poco precisos de E y T . Para solucionar este problema se puede emplear un valor estimado de la pre-tensión y determinar el módulo de Young

a través de la expresión (6.5). Nótese que para membranas gruesas el término dependiente de d^3 es mucho mayor que el de la pre-tensión [expresión (6.5)] y por tanto un error en la determinación en la pretensión no es crítico para la obtención del módulo de Young. Usaremos como valor estimado de la pre-tensión el valor medio obtenido para las 13 membranas de entre 3 y 6 nm, $T = 0.13 \pm 0.10$ N/m (véase la Figura 6.5b). La constante elástica efectiva (k_{ef}) de las membranas se puede obtener de las curvas $F(z)$ como $k_{\text{ef}} = k_{\text{fleje}} \cdot s \cdot (1 - s)^{-1}$, siendo $s = \Delta z_{\text{fleje}} / \Delta z_{\text{piezo}}$ (Figura 6.6). De este modo se ha obtenido el módulo de Young para 13 membranas de MoS₂ de entre 20 y 25 capas de espesor.

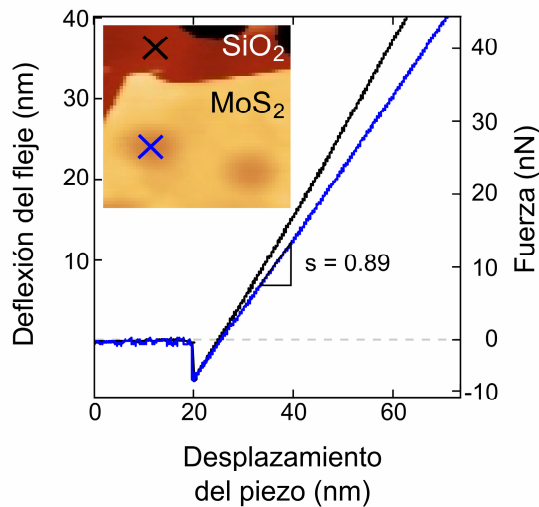


Figura 6.6: Curvas $F(z)$ medidas en el substrato de SiO₂ (curva negra) y en el centro de una membrana de espesor $d = 13.2$ nm y radio $R = 550$ nm (curva azul). (Inserto) Topografía en modo de contacto de un AFM. Se han marcado con cruces los puntos en los que se han adquirido las curvas $F(z)$.

4 Estudio estadístico de las propiedades mecánicas de cristales bidimensionales de MoS₂

Hemos encontrado que la sensibilidad de los ensayos de flexión realizados en membranas de espesor nanométrico de MoS₂ permite distinguir las variaciones

de las propiedades mecánicas, el módulo de Young y la pretensión, de unas membranas a otras. Estas variaciones se atribuyen a diferencias en la densidad de defectos de las membranas y/o en la fuerza de adhesión con el sustrato. Para acotar la dispersión en las propiedades mecánicas de las láminas de espesor nanométrico de MoS₂ hemos realizado un estudio estadístico.

En la Figura 6.7 se muestra un histograma construido con los valores del módulo de Young obtenidos para las 13 membranas de menos de 10 capas de espesor (barras azul claro) y para las 13 membranas de más de 10 capas de espesor (barras rojo oscuro apiladas sobre las azul claro). El valor medio de módulo de Young obtenido para las 26 membranas analizadas es $E = 0.30 \pm 0.07$ TPa. Resulta destacable que las variaciones del módulo de Young de las láminas 2D estudiadas están acotadas entre 0.21 TPa y 0.42 TPa, indicando una gran homogeneidad de los cristales 2D de MoS₂. Esta variación es mucho menor que la encontrada en sistemas 2D similares tales como grafeno (0.02 – 3 TPa) [Poof'09], óxido de grafeno (0.08 – 0.7 TPa) [Gómez-Navarro'08] y Na_{0.5} - fluorhectorita (10 – 30 GPa) [Kunz'09].

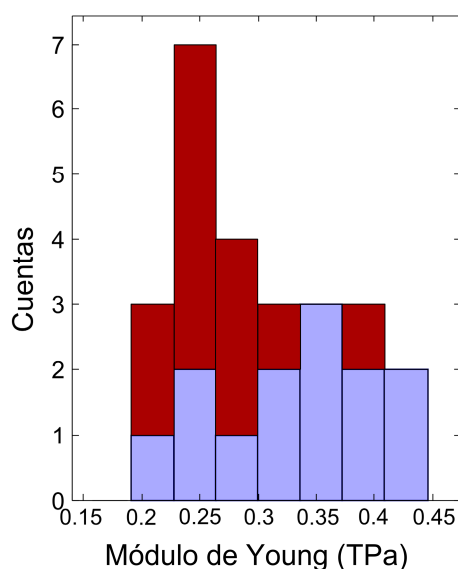


Figura 6.7: Histograma construido con los valores del módulo de Young obtenidos para 13 membranas de MoS₂ de menos de 10 capas de espesor (barras azul claro) y 13 membranas de más de 10 capas de espesor (barras rojo oscuro). El valor medio del módulo de Young es 0.30 TPa y su desviación estándar es 0.07 TPa.

En esta figura, no obstante, se aprecia que el valor medio de E obtenido para las membranas de más de 10 capas de espesor es ligeramente inferior al obtenido para las membranas más finas. Esta ligera discrepancia puede deberse a que los cristales más gruesos tienen una densidad de defectos de apilamiento mayor o a que se haya sobreestimado el valor de la pre-tensión que se ha usado para obtener el módulo de Young de las membranas más gruesas.

Resulta conveniente representar la constante elástica efectiva (k_{ef}) de las membranas de MoS₂ en función de su espesor al cubo dividido por su radio al cuadrado (d^3/R^2) porque de este modo se pueden apreciar las variaciones en las propiedades mecánicas de una lámina 2D a otra de MoS₂. Según la expresión (6.5), los datos deberían estar distribuidos siguiendo una línea recta cuya ordenada en el origen está relacionada con la pre-tensión y su pendiente con el módulo de Young. La Figura 6.8 muestra los valores de k_{ef} en función de d^3/R^2 (determinado por AFM) para las 26 membranas estudiadas en este capítulo. Se ha empleado el mismo color para membranas que proceden de un mismo cristal de MoS₂, dado que se espera que presenten una pre-tensión y una densidad de defectos similar. La línea negra muestra la relación k_{ef} vs. d^3/R^2 calculada según la expresión (6.5) empleando $E = 0.30$ TPa y $T = 0.13$ N/m. Las líneas grises limitan la variación del módulo de Young y la pretensión encontrada en las distintas membranas estudiadas $E = 0.30 \pm 0.07$ TPa y $T = 0.13 \pm 0.1$ N/m. La pre-tensión de estas membranas de MoS₂ es entre 10 y 100 veces menor que que se encuentra en membranas de grafeno de similar espesor y geometría [Poot'09]. Esto resulta de vital importancia para fabricar resonadores electromecánicos cuyo rendimiento y características estén determinados por las propiedades mecánicas intrínsecas del MoS₂ y no por la pre-tensión introducida durante el proceso de fabricación, que podría ser poco controlable y reproducible.

Un tema controvertido en nanomecánica es la dependencia del módulo de Young con el tamaño [Xiong'06]. El valor del módulo de Young que hemos obtenido que el medido en MoS₂ en volumen mediante el análisis de medidas de dispersión de rayos X y neutrones $E_{\text{volumen}} = 0.24$ TPa [Feldman'76]. En sistemas unidimensionales, en los que la relación superficie/volumen es muy elevada, la discrepancia del módulo de Young con respecto al valor del material en volumen se suele atribuir a efectos de superficie [Xiong'06]. En el caso de materiales laminares como el MoS₂, esta discrepancia se atribuye a la presencia de defectos de

apilamiento, que son los más influyentes en las propiedades mecánicas de estos sistemas. Cuanto más fina sea la nanolámina menor será la cantidad de defectos de apilamiento presentes y mayor será el módulo de Young medido. Además, cuando el espesor de la lámina es menor que la distancia promedio entre defectos de apilamiento se pueden obtener cristales bidimensionales libres de defectos de apilamiento, lo que reduce las variaciones de una lámina a otra y permite estudiar las propiedades mecánicas intrínsecas del material.

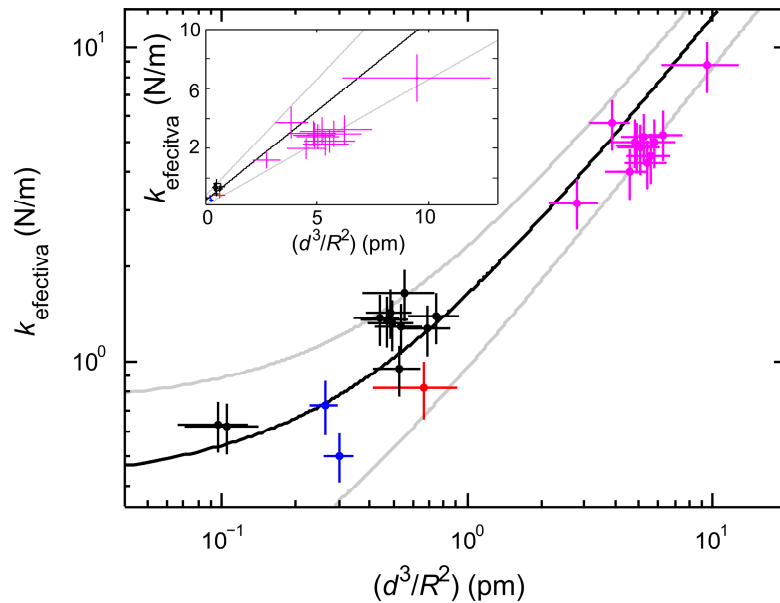


Figura 6.8: Valores de la constante elástica efectiva vs. d^3R^{-2} medidos para varias membranas de MoS₂ de distintos espesores. Los datos experimentales con el mismo color se corresponden con membranas que forman parte del mismo cristal de MoS₂. Se muestra también la relación k_{ef} vs. d^3R^{-2} calculada con la expresión (6.5) considerando $E = 0.29 \pm 0.8$ TPa y $T = 0.13 \pm 0.10$ N/m (líneas). La línea negra se corresponde con el valor medio y las grises dan cuenta de la desviación estándar de E y T . (Inserto) Misma gráfica pero empleando ejes en escala lineal.

Cabe destacar que el módulo de Young obtenido es muy elevado, comparable con el obtenido para membranas de grafeno exfoliado [Frank'07, Traversi'10] (0.5 TPa) y óxido de grafeno [Gómez-Navarro'08] (0.25 TPa) y mucho mayor que el de otros cristales bidimensionales tales como el nitrato de boro hexagonal

[Li'09] (30 GPa) o para la $\text{Na}_{0.5}$ -fluorohectorita [Kunz'09] (22 GPa). Estas extraordinarias propiedades mecánicas, elevado módulo de Young y reversibilidad de sus deformaciones hasta de decenas de nanómetros, convierten a las láminas bidimensionales de MoS_2 en buenas candidatas para su aplicación en dispositivos electrónicos y/o fotovoltaicos flexibles.

5 Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se ha mostrado cómo se pueden preparar membranas de MoS_2 de pocos nanómetros de espesor mediante exfoliación micromecánica sobre un sustrato con pozos. De este modo se han conseguido membranas suspendidas sin necesidad de emplear litografía por haz de electrones que puede contaminar la superficie del material. Se han estudiado las propiedades mecánicas de estas membranas por medio de pruebas de flexión empleando un microscopio de fuerzas atómicas. Hemos encontrado que un modelo basado en la mecánica del continuo sirve como buena aproximación para interpretar las curvas fuerza vs. deformación obtenidas para membranas incluso de tan solo 5 capas de espesor. Se ha determinado el módulo de Young y la pre-tensión de 26 membranas de entre 5 y 25 capas de espesor mediante el análisis de sus curvas de fuerza vs. deformación. El valor del módulo de Young $E = 0.30 \pm 0.07$ TPa que se ha obtenido para estas láminas bidimensionales de MoS_2 es extraordinariamente elevado, comparable al de membranas de grafeno. Además hemos encontrado que las deformaciones de las membranas, fabricadas con láminas de MoS_2 de espesor atómico, son reversibles para deflexiones de hasta decenas de nanómetros. La gran flexibilidad de estas láminas 2D junto con su elevado módulo de Young, que indica una baja densidad de defectos, hacen a este material bidimensional un excelente candidato para aplicaciones en las que se requiera un material semiconductor flexibles. El carácter bidimensional de estas láminas de espesor atómico de MoS_2 puede además resultar muy conveniente para su integración en circuitos electrónicos dado que la industria microelectrónica emplea técnicas de fabricación en superficie.

A raíz del trabajo presentado en este capítulo surgen dos posibles líneas de investigación futuras. La primera se basaría en continuar el estudio de estas membranas de MoS_2 mediante técnicas complementarias. La combinación de

medidas de nanoindentación con medidas de transporte eléctrico, por ejemplo, resultaría muy atractiva tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado. Con este tipo de experimento se podría conocer la piezorespuesta de este material, es decir, cómo cambian sus propiedades eléctricas al someterlo a una deformación. Esta información puede ser muy valiosa para la aplicación de estas membranas en dispositivos electrónicos flexibles. La segunda línea de trabajo estaría centrada en aplicar esta técnica de fabricación y caracterización mecánica a otros materiales bidimensionales de espesor atómico. De entre las distintas posibilidades, el estudio de las propiedades mecánicas de membranas de mica moscovita sería un caso interesante. El principal motivo es que a pesar de que la mica es un material conocido desde la antigüedad, la medida de sus propiedades mecánicas sigue siendo controvertida [Bobko'09, Zhang'09a, Zhang'09b]. Esto se debe a que la significativa densidad de defectos de apilamiento en los cristales macroscópicos de mica ha limitado las medidas mecánicas en este material. Empleando membranas de mica de espesor nanométrico se podría trabajar con un monocristal de mica sin defectos de apilamiento y, por tanto, determinar con menor error las propiedades mecánicas intrínsecas de la mica. Otro motivo para estudiar las propiedades mecánicas de láminas de mica de espesor atómico es que los cristales bidimensionales de mica podrían jugar un papel importante en dispositivos electrónicos flexibles como dieléctricos o incluso como barreras túnel.

- [Ayari'07] Ayari, A., Cobas, E., *et al.* *Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides*. J. Appl. Phys. **101**, 014507 (2007).
- [Bobko'09] Bobko, C., Ortega, J. y Ulm, F. *Comment on Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation by G. Zhang, Z. Wei and RE Ferrell [Applied Clay Science 43 (2009) 271-281]*. Appl. Clay Sci. **46**, 425-428 (2009).
- [Feldman'76] Feldman, J. *Elastic constants of 2H-MoS₂ and 2H-NbSe₂ extracted from measured dispersion curves and linear compressibilities*. J. Phys. Chem. Solids **37**, 1141-1144 (1976).
- [Frank'07] Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., *et al.* *Mechanical properties of suspended graphene sheets*. J. Vac. Sci. Technol., B **25**, 2558 (2007).
- [Gan'09] Gan, Y. *Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy*. Surf. Sci. Rep. **64**, 99-121 (2009).
- [Gómez-Navarro'08] Gómez-Navarro, C., Burghard, M. y Kern, K. *Elastic properties of chemically derived single graphene sheets*. Nano Lett. **8**, 2045-2049 (2008).
- [Kunz'09] Kunz, D., Max, E., *et al.* *Deformation Measurements on Thin Clay Tactoids*. Small **5**, 1816-1820 (2009).
- [Landau'59] Landau, L., Pitaevskii, L., *et al.*, Eds. (1959). *Theory of Elasticity. Theoretical Physics*, Butterworth-Heinemann.
- [Lee'08] Lee, C., Wei, X., *et al.* *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science **321**, 385 (2008).
- [Lee'10] Lee, C., Yan, H., *et al.* *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂*. ACS nano **4**, 2695-2700 (2010).
- [Li'09] Li, C., Bando, Y., *et al.* *Thickness-dependent bending modulus of hexagonal boron nitride nanosheets*. Nanotechnology **20**, 385707 (2009).
- [Lovell'96] Lovell, M., Khonsari, M. y Marangoni, R. *A finite element analysis of the frictional forces between a cylindrical bearing element and MoS₂ coated and uncoated surfaces*. Wear **194**, 60-70 (1996).
- [Mak'10] Mak, K. F., Lee, C., *et al.* *Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor*. Arxiv preprint arXiv:1004.0546 (2010).
- [Nemes-Incze'08] Nemes-Incze, P., Osváth, Z., *et al.* *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*. Carbon **46**, 1435-1442 (2008).

- [Poot'09] Poot, M. y Van der Zant, H. S. J. *Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes*. Appl. Phys. Lett. **92**, 063111 (2009).
- [Qin'91] Qin, X., Yang, D., *et al.* *Real-space imaging of single-layer MoS₂ by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **44**, 3490-3493 (1991).
- [Ramakrishna Matte'10] Ramakrishna Matte, H. S. S., Gomathi, A., *et al.* *MoS₂ and WS₂ Analogues of Graphene*. Angew. Chem. **122**, 4153-4156 (2010).
- [Sader'99] Sader, J. E., Chon, J. W. M. y Mulvaney, P. *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*. Rev. Sci. Instrum. **70**, 3967 (1999).
- [Song'10] Song, L., Ci, L., *et al.* *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*. Nano Lett. **10**, 3209-3215 (2010).
- [Splendiani'10] Splendiani, A., Sun, L., *et al.* *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. Nano Lett. (2010).
- [Traversi'10] Traversi, F., Gúzman-Vázquez, F. J., *et al.* *Elastic properties of graphene suspended on a polymer substrate by e-beam exposure*. New Journal of Physics **12**, 023034 (2010).
- [Wan'03] Wan, K., Guo, S. y Dillard, D. *A theoretical and numerical study of a thin clamped circular film under an external load in the presence of a tensile residual stress*. Thin Solid Films **425**, 150-162 (2003).
- [Wei'10] Wei, L., Jun-Fang, C., *et al.* *Electronic and elastic properties of MoS₂*. Physica B **405**, 2498-2502 (2010).
- [Witkamp'06] Witkamp, B., Poot, M. y van der Zant, H. *Bending-mode vibration of a suspended nanotube resonator*. Nano Lett. **6**, 2904-2908 (2006).
- [Xiong'06] Xiong, Q., Duarte, N., *et al.* *Force-Deflection Spectroscopy: A New Method to Determine the Young's Modulus of Nanofilaments*. Nano Lett. **6**, 1904-1909 (2006).
- [Zhang'09a] Zhang, G., Wei, Z. y Ferrell, R. *Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation*. Appl. Clay Sci. **43**, 271-281 (2009a).
- [Zhang'09b] Zhang, G., Wei, Z. y Ferrell, R. E. *Reply to the Comment on "Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation" by G. Zhang, Z. Wei and R.E. Ferrell [Applied Clay Science 43 (2009) 271-281]*. Appl. Clay Sci. **46**, 429-432 (2009b).

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO SOBRE SiO_2

El grafeno es un sistema bidimensional en el que la densidad de sus portadores de carga se ve fuertemente afectada entre otros agentes por campos eléctricos externos [Novoselov'04], sus propiedades electrónicas se modifican por la interacción con el sustrato sobre el que yace o por la presencia de adsorbatos en su superficie. Esta alta sensibilidad del grafeno a su entorno electroquímico [Chen'09a, Chen'09b], que resulta muy beneficiosa para la fabricación de sensores químicos basados en grafeno [Wehling'08, Dan'09], es a su vez la causa de la gran dispersión de las propiedades electrónicas de los dispositivos de grafeno [Tan'07].

Mediante la fabricación de dispositivos basados en grafeno suspendido [Bolotin'08, Du'08] se ha conseguido minimizar el efecto del sustrato en las propiedades electrónicas del grafeno, mejorando la reproducibilidad y las prestaciones de los dispositivos. Esto pone de manifiesto el impacto que tienen las inhomogeneidades del sustrato en las propiedades electrónicas del grafeno [Romero'08]. Gracias a medidas sistemáticas de transporte eléctrico en dispositivos fabricados con grafeno [Tan'07, Chen'08], en combinación con estudios teóricos [Adam'08, Adam'09], se ha determinado que las impurezas cargadas, presentes en la interfase grafeno-sustrato, son las principales causantes de la baja reproducibilidad de las propiedades de los dispositivos de grafeno fabricados so-

bre óxido de silicio. Estas impurezas cargadas producen inhomogeneidades espaciales en el potencial electrostático [Adam'09, Zhang'09] a escala de decenas de nanómetros y consecuentemente el punto de Dirac¹ de la lámina de grafeno varía espacialmente.

Por tanto, en el límite de bajo dopaje el grafeno no puede considerarse simplemente como un semiconductor de *gap* cero homogéneo sino más bien como un sistema que se divide en regiones con alta densidad de electrones y de huecos [Martin'07, Deshpande'09a], llamadas en la literatura electron-hole puddles. La conducción eléctrica cerca del punto de Dirac se produce por el transporte de electrones (o huecos) a través de caminos percolantes que unen estas regiones de acumulación de electrones (o huecos). Esto explica por qué al disminuir el dopaje del grafeno no es posible reducir su conductividad a cero, como se esperaría para una lámina de grafeno ideal, sino que presenta un valor mínimo de conductividad [Tan'07].

En este capítulo se estudia el rol de las impurezas cargadas, presentes en el sustrato, en la distribución espacial de la densidad de portadores en grafeno. Utilizando un microscopio de efecto túnel se registra la topografía del grafeno y concomitantemente un mapa de las variaciones locales de la altura de la barrera túnel, la cual encontramos muy sensible a las fluctuaciones espaciales de la densidad de carga, incluso a temperatura y condiciones ambiente (Sección 3). De un análisis estadístico de las variaciones espaciales de la altura de la barrera túnel en combinación con medidas de microscopía de fuerza electrostática (EFM) se puede determinar el signo y la densidad superficial de impurezas cargadas, las cuales originan las inhomogeneidades de las propiedades electrónicas del grafeno.

El capítulo se divide en las siguientes partes. Primero, se introducen una serie de conceptos básicos relacionados con las propiedades electrónicas del grafeno. Después, se comenta el estado del arte en los experimentos de sonda próxima en los que se estudia grafeno exfoliado sobre óxido de silicio, lo cual sirve para contextualizar la técnica que hemos desarrollado. A continuación se describe con

¹ Se denomina punto de Dirac al valor del voltaje de puerta para el que la densidad de portadores de carga del grafeno tiende a cero.

detalle esta técnica y se discuten los resultados obtenidos en cristales de grafeno exfoliado sobre óxido de silicio.

1 Introducción a las propiedades electrónicas del grafeno

1.1 Relación de dispersión de la energía en grafeno

Una lámina de grafeno se compone de átomos de carbono colocados en una red hexagonal bidimensional. Cada átomo de carbono tiene tres electrones en orbitales con hibridación sp^2 y un electrón en el orbital p_z (normal a la superficie del grafeno). Los electrones en los orbitales sp^2 forman enlaces tipo σ y los electrones en orbitales p_z forman enlaces π con sus primeros vecinos. Los electrones π , electrones en orbitales p_z , están deslocalizados en la lámina de grafeno y rigen sus propiedades opto-electrónicas. La estructura electrónica del grafeno es comúnmente descrita por las bandas de conducción y valencia de los electrones π . Mediante un modelo de *tight-binding* se puede obtener la relación de dispersión de la energía para los electrones π en el grafeno [Wallace'47],

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4 \cos(\pi k_y \sqrt{3}a) \cos(\pi k_x a) + 4 \cos^2(\pi k_y a) \right]^{1/2}, \quad (0.1)$$

con γ_0 el acoplamiento a primeros vecinos (~ 2.8 eV), a el parámetro de red del grafeno (0.246 nm) y k_x, k_y son los momentos en las direcciones x e y del espacio recíproco. Los signos '+' y '-' se corresponden con la solución para la banda de valencia y la de conducción respectivamente. De la expresión (0.1) se deduce que las bandas son simétricas, lo que es consecuencia de haber despreciado el acoplamiento a segundos vecinos (γ_1) en el cálculo [Wallace'47]. Cuando se considera el acoplamiento a segundos vecinos, la relación de dispersión de energía del grafeno muestra una asimetría entre las dos bandas (Figura 7.1). Las bandas de valencia y conducción se tocan en los puntos K de la zona de Brillouin. Estos puntos se denominan habitualmente puntos de Dirac o de neutralidad de carga. Para energías menores de ± 1 eV, la relación de dispersión toma forma de dos conos, llamados conos de Dirac, unidos por sus vértices.

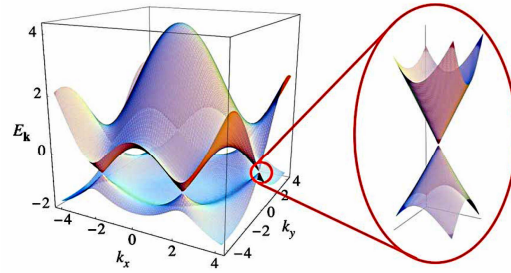


Figura 7.1: Relación de dispersión de la energía del grafeno calculada con un modelo de *tight-binding* ($\gamma_1 = 2.7$ eV y $\gamma_2 = 0.2 \gamma_0$). A la derecha se muestra aumentada la región en torno al punto de Dirac. Reproducida de [Castro Neto'09].

La dinámica de los portadores de carga en grafeno se puede expresar en función del momento relativo a los puntos de Dirac $q = k - K$ con $|q| \ll |K|$,

$$E_{\pm}(q) \approx \pm \hbar v_F |q|, \quad (0.2)$$

dónde v_F es la velocidad de Fermi en grafeno ($\sim 10^6$ m/s). En grafeno, la velocidad de Fermi es independiente de la energía y el momento, al contrario que en la mayoría de materiales en los que la velocidad de Fermi es función de la energía. Es más, en torno al punto de Dirac, la dinámica de los portadores de carga en grafeno se describe con precisión con la ecuación de Dirac, en lugar de con la ecuación de Schrödinger, si se considera que los portadores de carga en grafeno tienen una masa efectiva nula [Novoselov'05].

1.2 Densidad de estados electrónicos en grafeno

Para bajas energías, la densidad de estados electrónicos, DOS o $\rho(E)$, en grafeno se puede obtener de la ecuación (0.2):

$$\rho(E) = \frac{2E}{\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (0.3)$$

Esta expresión muestra que la DOS del grafeno depende linealmente con la energía y que tiende a cero en el nivel de Fermi ($E = 0$). El grafeno es considerado, por tanto, un semiconductor de *gap* nulo. Para multicapas de grafeno la DOS se muestra parabólica con la energía y se comporta como un semi-metal.

1.3 Efecto campo ambipolar y dopaje

La capacidad de controlar las propiedades electrónicas de un material aplicando un voltaje externo es la piedra angular de la electrónica moderna. El grafeno presenta un marcado efecto campo ambipolar [Novoselov'04]. Esto es, la densidad de portadores de carga del grafeno, y por tanto su resistividad 2D, se puede controlar por medio de campos eléctricos externos. La resistividad alcanza un máximo cuando el nivel de Fermi cruza el punto de Dirac. Para una lámina de grafeno sin dopar, este punto de máxima resistividad se debería alcanzar sin aplicar ningún campo externo (voltaje de puerta igual a cero). En la realidad, el punto de Dirac está desplazado un cierto voltaje de puerta que además depende de muestra a muestra. Este corrimiento del punto de Dirac es debido al dopaje inducido por el sustrato o adsorbatos sobre la superficie del grafeno. Cuando la energía del nivel de Fermi está en el punto de Dirac se espera que el grafeno se encuentre en un estado completamente aislante. Experimentalmente, sin embargo, este estado aislante no se puede lograr debido a la interacción del grafeno con impurezas cargadas [Tan'07, Adam'08].

2 Estado del arte en experimentos de sonda próxima en grafeno exfoliado

El desarrollo de nuevas estrategias para obtener dispositivos de alto rendimiento y reproducibilidad basados en grafeno pasa por estudiar detalladamente la influencia que tienen las impurezas cargadas del sustrato sobre las propiedades del grafeno a escala local. Sin embargo, desde la fabricación del primer cristal de grafeno exfoliado sobre una superficie de SiO_2 , han sido muy escasos los trabajos en los que se emplea algún tipo de microscopía de sonda próxima (SPM) para caracterizar las propiedades electrónicas del grafeno a escala local. Esto se debe a la dificultad que entraña una medida de SPM en este tipo de sistema. Nótese que el área típica de los cristales de grafeno, preparados por exfoliación micromecánica, es de pocas micras cuadradas y que se suelen depositar de forma incontrolada sobre un sustrato de tamaño milimétrico (Sección 6 del Capítulo 4). Dado el limitado rango de barrido de las técnicas SPM resulta muy poco probable encontrar un cristal de grafeno durante un barrido y es necesario, por tanto, simular la técnica SPM con la que se desea estudiar el grafeno con otra técnica de

más amplio rango que posibilite localizar un determinado cristal de grafeno y posicionar la sonda del SPM sobre él.

Hasta la fecha la microscopía electrónica de barrido [Ishigami'07] y la microscopía óptica [Geringer'09] se han empleado para tal fin de modo satisfactorio. Otro problema aflora cuando la microscopía que se desea emplear requiere contactar eléctricamente el grafeno, como en el caso de la microscopía STM. El reducido tamaño de los cristales de grafeno hace necesario el uso de litografía por haz de electrones, que puede contaminar la superficie del grafeno [Moser'07], u otras técnicas menos convencionales [Girit'07, Staley'07, Bao'10] para depositar con éxito electrodos metálicos sobre el grafeno.

A continuación introduciré las técnicas SPM más utilizadas para el estudio de las propiedades electrónicas del grafeno subrayando sus ventajas y limitaciones más importantes. Esto motivará, de forma natural, el uso de la técnica desarrollada durante esta tesis para el estudio de las propiedades electrónicas del grafeno empleando un microscopio combinado STM/AFM.

2.1 Exploración del grafeno sobre SiO₂ mediante microscopía de fuerza electrostática

Las microscopías de fuerza electrostática (EFM) y de fuerzas atómicas con sonda Kelvin (KPFM), descritas brevemente en el Apéndice B, han sido aplicadas recientemente al estudio de las propiedades electrónicas del grafeno a escala local [Datta'08, Lee'09, Shi'09, Yu'09]. En estos experimentos se observó cómo el potencial de contacto depende del número de capas del cristal de grafeno bajo estudio. Datta *et al.* [Datta'08] atribuyeron esta dependencia al intercambio de carga entre las capas de grafeno y el sustrato. Debido a que la longitud de apantallamiento en el grafeno es mayor que la separación entre capas, esta redistribución de carga en la interfase grafeno/SiO₂ es capaz de alterar el potencial de contacto de cristales de grafeno de menos de 7 capas de espesor. Para cristales de mayor espesor, el campo eléctrico generado por el dipolo resultante del intercambio de cargas en la interfase es completamente apantallado y por tanto su potencial de contacto es indistinguible del valor para grafito en volumen [Shi'09].

Mediante las medidas EFM y KPFM es posible además obtener información cuantitativa acerca del signo de las impurezas cargadas y de su densidad superficial al analizar la dependencia del potencial de contacto con el número de capas. Datta *et al.* [Datta'08] introdujeron un modelo de Thomas-Fermi no lineal para calcular el intercambio de carga entre las capas de grafeno, que componen un cristal de pocas capas de grafeno de espesor, y el sustrato de SiO₂. Este modelo resulta apropiado cuando la densidad superficial de carga $\sigma(z)$ cambia suavemente en la escala del espaciado entre capas. En este modelo, la energía cinética de los portadores de carga en cada capa es proporcional a $\sigma(z)^{3/2}$ en lugar de $\sigma(z)^2$ como sería para el caso de un sistema conductor normal. Esta diferencia refleja que los portadores de carga del grafeno tienen una masa efectiva nula. En este modelo Thomas-Fermi no lineal se asume que las capas de grafeno que componen un cristal de pocas capas de grafeno están desacopladas entre sí. Esta aproximación es correcta cuando la energía de Fermi está lejos del punto de neutralidad de carga o punto de Dirac [Datta'08].

El signo de las impurezas cargadas se determina por el signo de la variación del potencial de contacto, respecto del potencial de contacto del grafito en volumen, para capas finas. La densidad superficial de estas impurezas se puede obtener al ajustar la curva experimental usando el modelo antes citado. La mayor limitación de este método para la densidad superficial es que en el modelo entran otros dos parámetros de ajuste: la constante dieléctrica efectiva en el grafeno y la distancia a la que se encuentran enterradas las impurezas de carga.

La resolución lateral de las medidas EFM y KPFM, publicadas hasta la fecha en grafeno exfoliado, está limitada a unos 50-100 nm [Datta'08], haciendo imposible resolver el efecto que tiene una impureza cargada individual en el potencial de contacto del grafeno. Cabe destacar, de nuevo, que el acceso a la resolución espacial del efecto de una única impureza de carga sobre las propiedades del grafeno puede ser de vital importancia para aprender acerca de la interacción grafeno-sustrato, la cual parece regir en cierta medida el rendimiento de los dispositivos basados en grafeno. Esto motiva, por tanto, el desarrollo de nuevas técnicas experimentales capaces de estudiar las propiedades electrónicas del grafeno con mayor resolución lateral.

2.2 El STM para el estudio de grafeno sobre SiO₂

Desde su invención, el STM [Binnig'82] se ha aplicado profusamente para estudiar los cambios de las propiedades electrónicas de la superficie de materiales a escala atómica. La espectroscopia túnel de barrido (STS) es una de las variantes más empleadas para tal fin. En ella se estudian las curvas características corriente-voltaje, medidas en un punto de la superficie de la muestra, que se pueden relacionar con la densidad de estados de la punta y de la muestra. Al realizar estas medidas en distintos puntos de la superficie, bajo la suposición que la densidad de estados de la punta permanece constante, se puede obtener un mapa de la distribución espacial de la densidad de estados de la muestra. La aplicación de esta técnica al estudio de grafeno exfoliado y depositado sobre superficies aislantes de SiO₂ se ha encontrado obstaculizada por una serie de dificultadas técnicas descritas en la Sección 2 del presente capítulo. Ello podría explicar el por qué seis años después del descubrimiento del grafeno exfoliado, tan solo cinco grupos han sido capaces de aplicar el STM/STS para explorar las variaciones locales de las propiedades electrónicas del grafeno exfoliado. Estos grupos son los dirigidos por Michael Crommie en la *California University (Berkeley)*, por James Heath en el *California Institute of Technology (Caltech)*, por Nai-Chang Yeh también en el *Caltech*, por Brian LeRoy en la *University of Arizona* y por Markus Morgenstern en la *RWTH Aachen University*.

En los experimentos llevados a cabo por estos grupos las láminas de grafeno se preparan por exfoliación micromecánica, se depositan electrodos sobre el cristal de grafeno de interés y posteriormente se transfieren a un sistema STM en ultra-alto vacío (UHV) y bajas temperaturas ($T \sim 4.2$ K). El depositar el grafeno sobre SiO₂ tiene dos ventajas principales. Primero, las propiedades electrónicas del grafeno se ven menos modificadas sobre una superficie aislante que sobre una superficie metálica en la que la estructura electrónica del grafeno se hibridaría con aquella de la superficie metálica sobre la que yace. Segundo, eligiendo adecuadamente el espesor de la capa de SiO₂, térmicamente crecida sobre un sustrato de Si, se puede emplear microscopía óptica para identificar el grafeno. Este último punto es de vital importancia puesto que, en los trabajos publicados por estos grupos, la punta del STM se posiciona sobre el cristal de grafeno que se desea estudiar gracias a un microscopio óptico. La Figura 7.2 muestra una micrografía óptica de la punta de un STM, situada sobre un cristal de grafeno, em-

pleando un microscopio óptico de gran distancia de trabajo adaptado a un montaje de STM-UHV [Geringer'09].

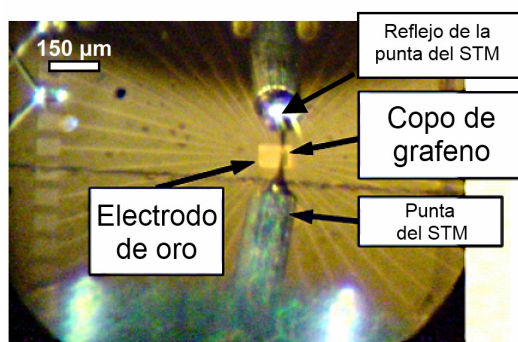


Figura 7.2: Micrografía óptica de una punta STM situada sobre un cristal de grafeno (que no es visible en la imagen) rodeado por un electrodo de oro depositado mediante litografía por haz de electrones. Imagen adaptada de [Geringer'09].

Los primeros resultados obtenidos de las medidas de STS a baja temperatura sobre grafeno exfoliado en SiO₂ sirvieron para confirmar la existencia de zonas de acumulación de electrones y de huecos [Deshpande'09a, Deshpande'09b, Zhang'09] (*electron-hole puddles*). La existencia de estas zonas de acumulación de carga ya se había puesto de manifiesto en el trabajo pionero de Martin *et al.* [Martin'07] en el que se empleaba un transistor de un único electrón para sondear la densidad de carga superficial del grafeno. En este experimento, sin embargo, la resolución lateral estaba limitada a unos 150 nm mientras que en las medidas de STM/STS sobre grafeno exfoliado se ha logrado resolución atómica. Este drástico aumento de la resolución lateral ha sido imprescindible para determinar el origen de estas variaciones locales de las propiedades electrónicas del grafeno [Zhang'09], que se producen a la escala de pocos nanómetros.

Cabe destacar aquí que el origen de estas zonas de acumulación de carga ha sido atribuido a distintas fuentes en los distintos estudios realizados con microscopía de sonda próxima. En el trabajo de Martin *et al.* [Martin'07] se descartaba el efecto de las cargas presentes en el sustrato pero no así el efecto de adsorbatos atrapados entre el grafeno y el sustrato o sobre la superficie de grafeno. La conclusión principal del trabajo de Deshpande *et al.* [Deshpande'09a] es que las propiedades electrónicas del grafeno se ven influidas por la presencia de una ondulación intrínseca² [Meyer'07], por defectos de la red cristalina y por la interacción con el sustrato de SiO₂ sobre el que yace. En el trabajo posterior

² Traducción del término inglés *intrinsic rippling*.

[Deshpande'09b], sin embargo, los autores descartan el efecto de la ondulación intrínseca del grafeno y concluyen que la interacción con las impurezas cargadas en el SiO₂ es la principal causante de las fluctuaciones locales de las propiedades electrónicas del grafeno. Teague *et al.* [Teague'09] concluyen que la corrugación del grafeno tiene un gran efecto sobre la densidad de estados del grafeno, correlacionando mapas de tensión con mapas de densidad de estados local. Todos los trabajos de STS que he descrito hasta ahora tienen en común que empleaban la espectroscopía túnel de barrido para obtener un mapa de la energía a la que se encuentra el llamado punto de Dirac, es decir, el punto en que la densidad de portadores del grafeno tiende a cero. Este tipo de medida da como resultado un mapa en el que se pueden distinguir las zonas de alta densidad de electrones y de huecos.

En el reciente trabajo de Zhang *et al.* [Zhang'09], al analizar cuidadosamente los mapas de densidad de estados obtenidos para distintos voltajes punta-muestra, encontraron que los mapas de densidad de estados presentan unos patrones muy característicos atribuidos a la interferencia de los portadores de carga en la proximidad de un centro de dispersión (*scattering*). En este trabajo se atribuyó que el origen de estos centros de dispersión son cargas atrapadas en el sustrato que también son las responsables las zonas de acumulación de carga (*electron-hole puddles*). En trabajos similares llevados a cabo en grafeno epitaxial, no obstante, se encontraron patrones de interferencia de cuasipartículas muy similares producidos por defectos en la red cristalina del grafeno [Rutter'07].

7

A modo de conclusión de esta sección, recapitularé las ventajas e inconvenientes que presentan las técnicas de microscopía de sonda próxima aplicadas hasta la fecha para el estudio de las propiedades electrónicas del grafeno. Las técnicas basadas en la microscopía de fuerzas atómicas, como la microscopía de fuerza electrostática o la microscopía de fuerzas con sonda Kelvin pudiendo emplearse para determinar el signo de las impurezas cargadas presentes en el sustrato y para estimar su densidad superficial. Estas técnicas son muy rápidas y robustas, pueden emplearse incluso a temperatura y condiciones ambiente, lo que las hace muy atractivas para caracterizar dispositivos basados en grafeno sobre SiO₂ u otro sustrato aislante. La resolución lateral, obtenida con estas técnicas hasta el día de hoy, no permite resolver el efecto que tiene una única impureza de carga sobre las propiedades electrónicas del grafeno. Hay que notar que el cono-

cimiento exacto de la distribución espacial de las impurezas de carga, el área que se ve afectada por una impureza individual, etc. es de vital importancia para determinar el rol que tiene la interacción grafeno-substrato en sus propiedades electrónicas.

Con las técnicas basadas en la microscopía de efecto túnel, como la espectroscopía túnel de barrido, se han explorado las variaciones locales de las propiedades electrónicas del grafeno a escala atómica. En estos trabajos se ha encontrado que el grafeno presenta zonas de acumulación de electrones o huecos y que las variaciones se producen a la escala de pocos nanómetros. El origen de estas zonas de acumulación de carga, sin embargo, no se puede determinar de un modo directo a partir de estas medidas. Estos experimentos, además, requieren gran estabilidad mecánica, limpieza de la superficie y resolución en energía, haciendo imprescindible el uso de sistemas de UHV a bajas temperaturas. Aunque estos experimentos son necesarios desde un punto de vista fundamental, en la práctica sería necesaria una técnica compatible con condiciones ambiente para poder extender estas medidas a la caracterización de dispositivos electrónicos basados en grafeno.

3 Estudio STM/AFM de las variaciones locales de las propiedades electrónicas de grafeno exfoliado

En el contexto descrito en la sección anterior del presente capítulo se presenta el trabajo llevado a cabo durante esta tesis para desarrollar una técnica de microscopía de sonda próxima capaz de resolver espacialmente las variaciones locales de las propiedades electrónicas del grafeno incluso a temperatura y condiciones ambiente.

Esta técnica, que se basa en el uso combinado y simultáneo de las microscopías de efecto túnel y de fuerzas atómicas (STM/AFM), se puede llevar a cabo gracias al sensor de fuerzas, basado en un diapasón de cuarzo piezoeléctrico, también desarrollado durante esta tesis (Sección 3 del Capítulo 1). En primer lugar, el microscopio combinado STM/AFM se emplea para realizar una medida de fuerza electrostática EFM similar a las descritas en la Sección 2.1 de este capítulo

y así determinar el signo de las impurezas cargadas en el sustrato y estimar su densidad superficial. En segundo lugar, se lleva a cabo una medida simultánea STM/AFM para explorar las variaciones locales del potencial electrostático y de la altura de la barrera túnel simultáneamente. Mediante esta medida STM/AFM podemos resolver espacialmente el efecto que tiene una única impureza cargada en las propiedades electrónicas del grafeno. La combinación de las medidas EFM y STM/AFM permite determinar de modo inequívoco que las impurezas cargadas presentes en el sustrato son la principal causa de las fluctuaciones espaciales de las propiedades electrónicas del grafeno.

3.1 Procedimientos experimentales

En este apartado se describirán de modo muy esquemático los procedimientos experimentales que se han llevado a cabo para la fabricación y caracterización de las láminas de grafeno estudiadas mediante microscopía STM/AFM (mayor detalle se puede encontrar en los Capítulos 4 y 5). También detallaré algunos aspectos técnicos importantes del sensor de fuerzas utilizado en los experimentos descritos en este capítulo.

Los cristales de grafeno han sido preparadas por exfoliación micromecánica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) usando sellos de silicona [Moreno-Moreno'09], en lugar de cinta adhesiva, para minimizar la contaminación de la superficie del grafeno. Las regiones del cristal de pocas capas de espesor se identifican, a primera vista, por inspección óptica. Después el contraste óptico de estas regiones, medido a nueve longitudes de onda de iluminación distintas, se ajusta a un modelo basado en la ley de Fresnel para obtener el número exacto de capas de grafeno [Blake'07, Castellanos-Gomez'10b]. Hemos combinado esta caracterización óptica con medidas de AFM para determinar el espesor de las capas de grafeno de un modo fiable. Los cristales de grafeno se han contactado eléctricamente por medio de la evaporación térmica de una capa de 30 nm de espesor de oro usando una máscara de sombra (Sección 7.1.4 del Capítulo 4).

Todas las medidas STM/AFM presentadas en este capítulo se han adquirido en condiciones ambiente con un microscopio combinado de construcción propia similar al descrito en [Smit'07]. Este microscopio se ha suplementado con un

sensor de fuerzas tipo qPlus [Giessibl'98] (constante elástica $k \sim 12500$ N/m, frecuencia de resonancia $f_0 \sim 32.1$ kHz y factor de calidad $Q \sim 1100$) con una punta de fibra de carbono [Castellanos-Gomez'10a].

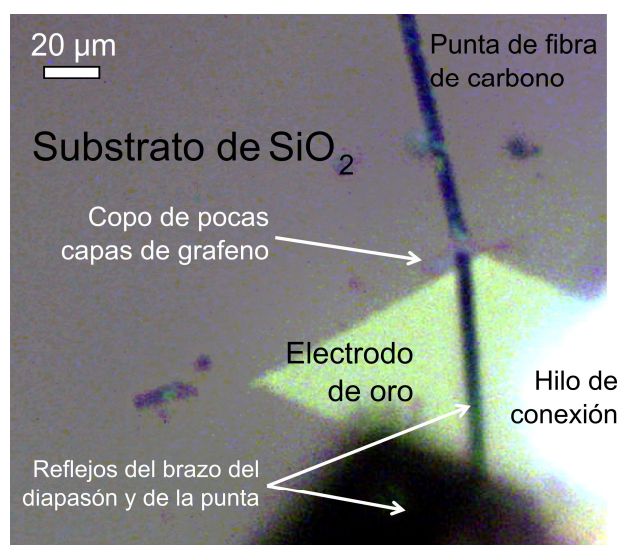


Figura 7.3: Micrografía óptica de la punta de fibra de carbono del microscopio STM/AFM situada sobre un cristal de pocas capas de grafeno contactado eléctricamente por un electrodo de oro. La resolución lateral lograda con este montaje óptico adaptado al microscopio STM/AFM hace posible el localizar los cristales de grafeno sin mucha dificultad.

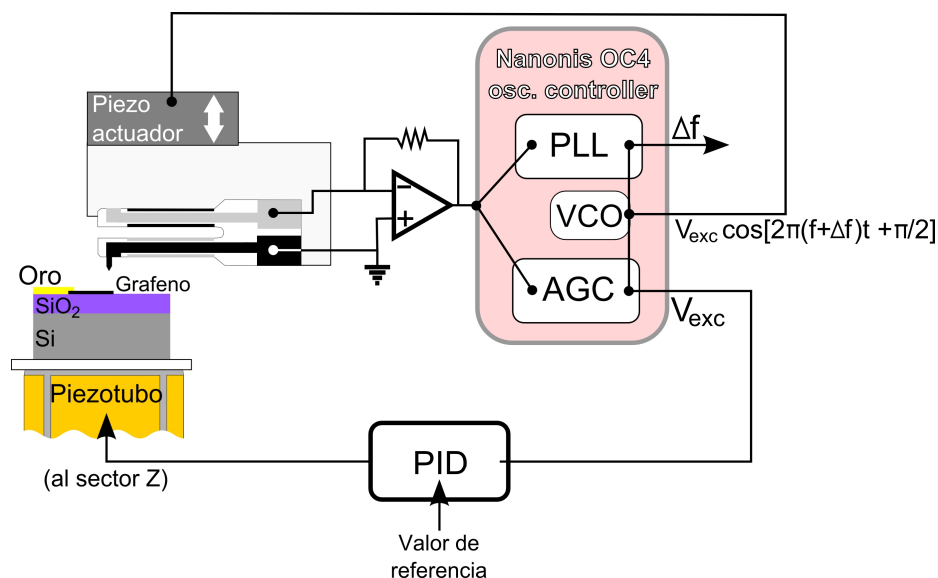
3.2 Posicionamiento de la punta del microscopio STM/AFM sobre el cristal de grafeno

Dado que los cristales fabricados por exfoliación micromecánica tienen un área típica de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, es necesario adaptar un microscopio óptico de gran distancia de trabajo al montaje experimental del microscopio combinado STM/AFM para posicionar la punta del STM/AFM en las cercanías del cristal que se desea estudiar. Hemos encontrado muy acertado el uso de un microscopio de Edmund Optics³ con una cámara digital de alta resolución⁴ para tal fin (similar al descrito en la Sección 5 del Capítulo 4). La Figura 7.3 muestra, como ejemplo, una micrografía óptica de la punta de fibra de carbono del microscopio STM/AFM situada sobre un cristal de pocas capas de grafeno.

³ 7x precision zoom lenses. Número de referencia NT56-627.

⁴ EO USB2.0 CMOS Machine Vision Cameras: EO-5012C 1/2" CMOS Color USB Camera. Número de referencia: NT59-368.

Panel 7.1: Diagrama esquemático del montaje experimental empleado en las medidas AFM de la topografía de los cristales de grafeno. El sensor de fuerzas basado en un diapason de cuarzo piezoeléctrico en configuración qPlus [Giessibl'98] que se excita mecánicamente mediante un actuador piezoeléctrico. La corriente piezoeléctrica generada por la oscilación del brazo (libre) del diapason es preamplificada por un convertidor corriente-voltaje (ganancia $\times 10^8$). La salida del convertidor se conecta a un controlador de oscilación Nanonis OC4⁵ que consta de un *phase locked loop* (PLL) y un *automatic gain controller* (AGC). La salida del Nanonis OC4 nos proporciona una señal de excitación, que se conecta al piezo actuador, a la frecuencia de resonancia del sensor ($f + \Delta f$) y desfasada 90° respecto a la oscilación del brazo del sensor. Además se tienen otras dos señales: una proporcional al cambio en la frecuencia de resonancia Δf (respecto a la frecuencia de resonancia libre f) y otra a la amplitud de excitación V_{exc} . Esta última señal es la que sirve para alimentar un circuito retroalimentado de control tipo Proporcional Integrador Derivador (PID) que se encarga de cambiar la distancia-punta muestra para mantener el valor de V_{exc} constante e igual a un valor de referencia establecido por el usuario.



⁵ Nanonis OC4-Station. Controlador de oscilación independiente.
<http://www.specs-zurich.com/en/home.html>

3.3 Exploración de la topografía de cristales de grafeno en modo AFM

Una vez que la punta del microscopio de sonda próxima se sitúa sobre el cristal de grafeno que se desea estudiar, se utiliza el modo AFM de operación para sondear la topografía del cristal. Para ello hemos usado el modo de modulación de frecuencia (FM-AFM) porque proporciona una mayor sensibilidad y ancho de banda [Albrecht'91] que el modo de modulación de amplitud (AM-AFM) cuando se emplean sensores de fuerza de alto factor de calidad. El Panel 7.1 muestra detalladamente el montaje experimental utilizado para explorar la topografía del grafeno en el modo FM-AFM de funcionamiento del microscopio combinado STM/AFM.

Para realizar barridos de gran área en zonas heterogéneas hemos encontrado muy conveniente usar la amplitud de excitación, necesaria para mantener la amplitud de oscilación constante, como señal de control para mantener la distancia punta-muestra constante. Esta elección se debe a que el comportamiento de esta señal con la distancia punta-muestra es monótono y por tanto este modo de operación resulta más robusto ante cambios abruptos de la topografía o la presencia de alguna impureza en la superficie. La topografía de un cristal de pocas capas de grafeno medida en este modo de FM-AFM se presenta en la Figura 7.4a. De esta manera es posible medir simultáneamente los cambios de la frecuencia de resonancia, relacionados con el gradiente de fuerzas actuando entre punta y muestra, simultáneamente con la topografía mediante un PLL (Panel 7.1). El cambio en la frecuencia de resonancia detectado con el PLL permite distinguir el SiO₂ de las regiones de grafeno debido a que presentan distinta interacción punta-muestra (véase la Figura 7.4b). Imágenes de topografía AFM con mayor detalle se usan para determinar el espesor de las distintas zonas del cristal tal y como se muestra en la Figura 7.4c y la Figura 7.4d.

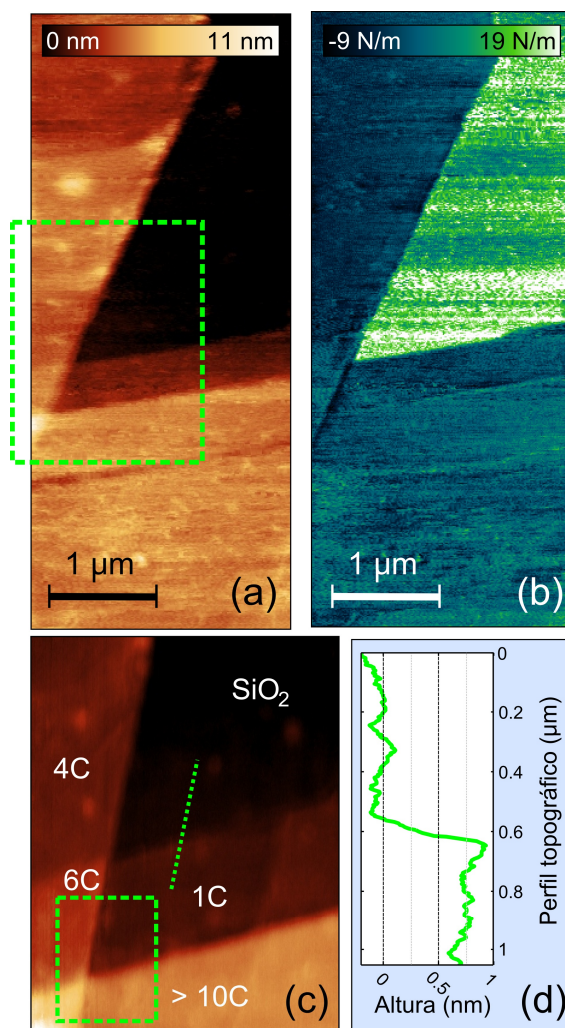


Figura 7.4: (a) Topografía en modo FM-AFM de un cristal, que contiene un número variable de capas de grafeno, depositado sobre una superficie de 285 nm de SiO₂ crecida térmicamente sobre un sustrato de Si. (b) Medida simultánea del gradiente de fuerza punta-muestra. La interacción punta-muestra medida en las regiones de SiO₂ es muy distinta que la medida en el cristal de pocas capas de grafeno y por tanto puede emplearse para discernir las distintas zonas de la muestra. (c) Topografía AFM con mayor detalle de la región marcada con el recuadro a rayas en (a). Las etiquetas 1C, 4C,... indican el número de capas de grafeno. El recuadro a trazos marca la zona en la que se realizarán posteriormente las medidas STM/AFM. (d) Perfil topográfico medido a lo largo de la línea punteada en (c). En él se observa una región con un espesor de 0.75 ± 0.1 nm, compatible con el espesor de una monocapa de grafeno medida con AFM.

3.4 Caracterización por EFM del efecto de las impurezas cargadas bajo el grafeno en el potencial superficial

Como se detalló en la Sección 2.1 de este capítulo, la microscopía EFM se puede emplear para estudiar la presencia de impurezas cargadas bajo el grafeno. La densidad de impurezas cargadas se puede estimar estudiando la dependencia del potencial de contacto (V_{CPD}) con el número de capas de grafeno en combinación con un modelo de Thomas-Fermi no lineal [Datta'08].

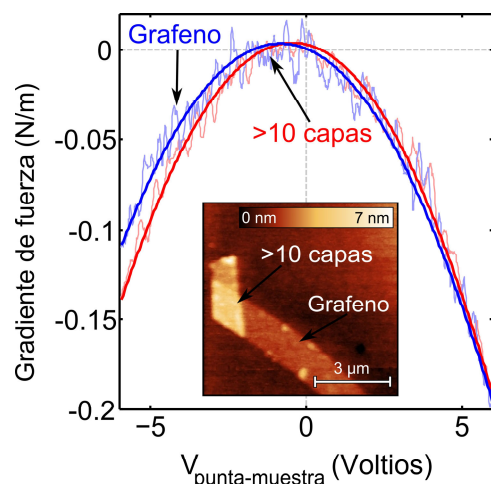


Figura 7.5: Gradiente de fuerza electrostática en función del voltaje punta-muestra aplicado medido en dos regiones con distinto número de capas de grafeno. Para una monocapa de grafeno el voltaje al que se encuentra el vértice es menor que para una multicapa. Podemos deducir, por tanto, que el potencial de contacto medido para el grafeno es menor que para la multicapa. (Inserto) Topografía en modo FM-AFM del cristal de grafeno estudiado.

Para realizar esta caracterización de las impurezas cargadas bajo el grafeno con nuestro microscopio STM/AFM, primero se sitúa la punta del microscopio a unos 20 nm de distancia de la superficie del cristal de grafeno. A continuación, se aplica una rampa de voltaje a la muestra mientras se registra el cambio en la frecuencia de resonancia del sensor de fuerza, que está relacionado con el gradiente de fuerza electrostática [Vancura'03]. De la expresión (B.1) del Apéndice B se deduce que el gradiente de fuerza electrostática ($\partial F_{elec}/\partial z$) tiene una dependencia parabólica con el voltaje punta-muestra y su vértice tiene lugar para el voltaje que compensa el V_{CPD} entre punta y muestra. Así pues, situando la punta del STM/AFM sobre zonas de distinto espesor y midiendo la dependencia parabólica del gradiente de fuerza con el voltaje punta-muestra se puede obtener la relación entre el V_{CPD} y el número de capas de grafeno. La Figura 7.5 refleja la dependen-

cia parabólica del gradiente de fuerza electrostática con el voltaje punta-muestra medida en dos regiones del cristal con distinto número de capas de grafeno (trazo azul una monocapa y rojo unas 12 capas). Al repetir esta medida en cristales de distinto número de capas de grafeno, podemos obtener la dependencia del potencial de contacto con el espesor del cristal (Figura 7.6). Lo primero que se puede observar es que el valor del V_{CPD} medido en capas muy finas sufre una abrupta reducción respecto al valor medido para cristales de más de 5 capas de espesor, los cuales presentan un valor de V_{CPD} prácticamente constante y cercano al del grafito en volumen. La variación del V_{CPD} sufrida por las capas más finas está determinada por la distribución espacial de dopaje que es transferida desde una capa interfacial de impurezas cargadas en el óxido de silicio [Datta'08]. La reducción del V_{CPD} medida en nuestras láminas indica que el grafeno está dopado con huecos y por tanto las impurezas cargadas en el sustrato son de signo negativo (aceptores ionizados) [Datta'08]. De la diferencia de V_{CPD} entre una monocapa de grafeno y grafito en volumen nos permite estimar la densidad superficial de impurezas cargadas presentes en el sustrato [Datta'08] obteniéndose $\sigma_0 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Hay que recordar que esta estimación presenta ciertas limitaciones debido en gran parte a la presencia de ciertos parámetros libres en el modelo de Thomas-Fermi que se emplea para realizar tal estimación.

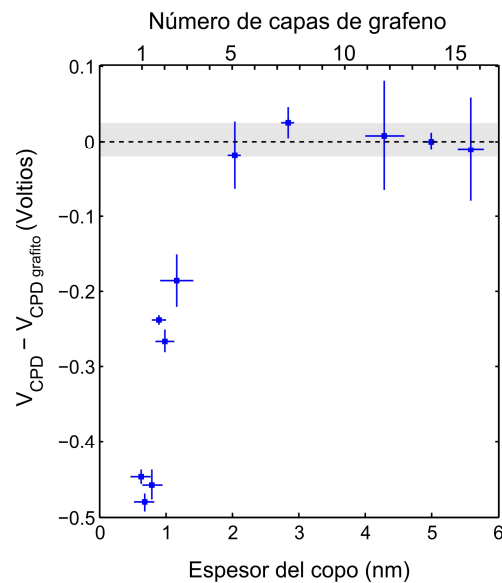


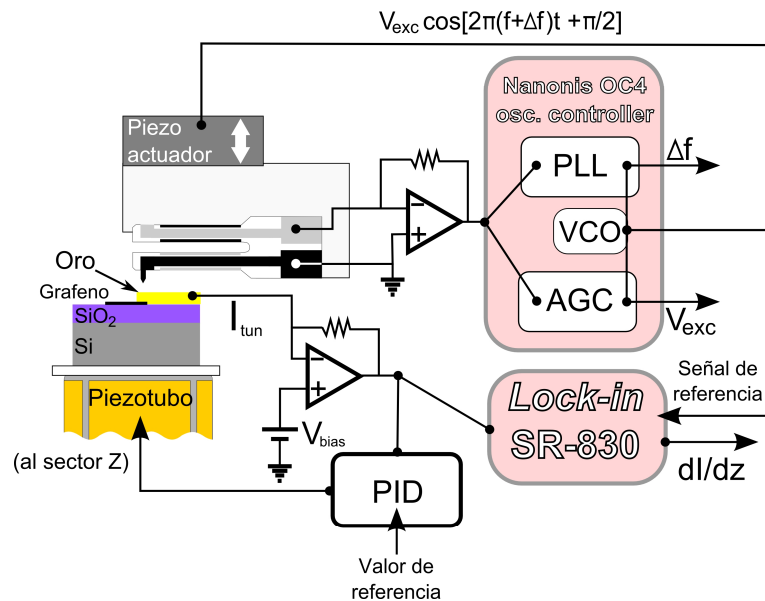
Figura 7.6: Variación del V_{CPD} respecto del valor medido para grafito en volumen en función del número de capas de grafeno. Esta dependencia con el espesor del V_{CPD} se debe al campo eléctrico generado por las impurezas cargadas en el sustrato. Las capas más finas no son capaces de apantallar completamente este campo eléctrico mientras que cristales de unas 5 capas de grafeno lo apantallan casi completamente. El V_{CPD} de las capas finas es menor que el valor del grafito en volumen lo cual indica que las impurezas cargadas en el sustrato son de signo negativo.

3.5 Distribución a escala nanométrica de las propiedades electrónicas del grafeno

Tras localizar la zona de la muestra que se desea estudiar, con la combinación de un microscopio óptico y el modo FM-AFM de nuestro microscopio de sonda próxima STM/AFM, empleamos el modo STM de funcionamiento para estudiar las variaciones locales de las propiedades electrónicas del grafeno con resolución lateral del orden del nanómetro. Antes de comenzar las medidas STM, la punta se sitúa sobre el cristal de grafeno en modo FM-AFM y el rango de barrido se limita (rectángulo a trazos en la Figura 7.4c) para evitar que la punta llegue al sustrato aislante durante el barrido, lo que resultaría en un choque de la punta contra el sustrato y su consecuente degradación de forma irreversible. Durante el barrido en modo STM hacemos oscilar la punta, con una amplitud de $0.2 \text{ nm}_{\text{RMS}}$. De este modo empleamos el modo STM dinámico [Hembacher'05] en lugar del STM convencional. Este modo de operación ha demostrado ser muy conveniente porque además de permitir la medida simultánea de otros observables, como la altura de la barrera túnel o el gradiente de fuerzas, presenta una mayor estabilidad al reducirse las fuerzas laterales durante el barrido [Berdunov'09].

En el Panel 7.2 se detalla el montaje experimental empleado para realizar las medidas de STM dinámico sobre grafeno exfoliado. El sensor de fuerzas tipo qPlus [Giessibl'98] se excita mecánicamente con un piezoactuador conectado a un *Nanonis OC4 oscillation controller*. La distancia punta-muestra se mantiene constante durante el barrido mediante un circuito retroalimentado de control PID que establece una señal en el sector z del piezotubo de barrido para mantener la corriente túnel constante. Este circuito de control tiene una frecuencia de respuesta típica de 1 KHz y por tanto no sigue las oscilaciones de la corriente producidas por la modulación de la distancia punta muestra sino que mantiene constante el promedio temporal de la corriente túnel ($\langle I_{\text{tun}} \rangle$). La señal de la corriente túnel se registra a su vez con un amplificador *lock-in SR830* de *Standford Research* para obtener la derivada de la corriente túnel frente a la distancia punta-muestra. Durante el barrido también podemos registrar el cambio en la frecuencia de resonancia del qPlus, medido con el PLL interno del *Nanonis OC4*, que da cuenta de la interacción punta-muestra.

Panel 7.2: Diagrama esquemático del montaje experimental empleado en las medidas combinadas STM/AFM. Un convertidor corriente-voltaje (ganancia $\times 10^9$) se conecta al cristal de grafeno, a través de un electrodo de oro, para medir la corriente túnel (I_{tun}) entre la punta y la muestra. La salida del convertidor sirve para alimentar un circuito retroalimentado de control tipo Proporcional Integrador Derivador (PID) que se encarga de regular la distancia punta-muestra para mantener el valor del promedio temporal de I_{tun} constante e igual a un valor de referencia establecido por el usuario. Simultáneamente a la operación en modo STM, el sensor qPlus se excita mecánicamente mediante un actuador piezoeléctrico. La corriente piezoeléctrica generada por la oscilación del brazo (libre) del diapason es preamplificada por un convertidor corriente-voltaje (ganancia $\times 10^8$). La salida del convertidor se conecta a un controlador de oscilación Nanonis OC4 que consta de un *phase locked loop* (PLL) y un *automatic gain controler* (AGC). La salida del Nanonis OC4 proporciona una señal de excitación, que se conecta al piezo actuador, a la frecuencia de resonancia del sensor ($f + \Delta f$) y desfasada 90° respecto a la oscilación del brazo del sensor. Además se dispone de otras dos señales, una proporcional al cambio en la frecuencia de resonancia Δf (respecto a la frecuencia de resonancia libre f) y otra a la amplitud de excitación V_{exc} . Además, un amplificador *Lock-in SR-830* de *Stanford Research*, que registra la señal de excitación del OC4, se emplea para obtener la derivada de la corriente túnel frente a la distancia punta-muestra (dI/dz).



3.5.1 Topografía STM del grafeno

La Figura 7.7 presenta la topografía de un cristal de grafeno exfoliado y depositado sobre un sustrato de 285 nm de SiO₂/Si adquirida en el modo STM de corriente constante de nuestro microscopio combinado STM/AFM en la región marcada por un rectángulo a trazos en la Figura 7.4c. La imagen muestra una región del cristal con distintos espesores de grafito incluyendo una región de una única capa de grafeno de espesor. Se puede apreciar fácilmente que cuanto más fina es la capa mayor es su corrugación aparente. Para cuantificar este efecto, medimos la corrugación del promedio de la altura de la coordenada z (R_a) en las distintas zonas del cristal:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |z_j - \bar{z}|, \quad (0.4)$$

con N el número total de puntos de la zona estudiada y \bar{z} el valor promedio de la altura de la coordenada z . En la monocapa de grafeno obtenemos $R_a = 0.13 \pm 0.03$ nm mientras que en las regiones más gruesas (más de 5 capas) $R_a = 0.06 \pm 0.02$ nm. En estudios anteriores se ha concluido que la corrugación del grafeno incluye dos componentes [Geringer'09]: una causada por la rugosidad del sustrato de SiO₂ subyacente [Ishigami'07, Geringer'09] y otra proveniente de la ondulación intrínseca de la lámina de grafeno [Meyer'07, Geringer'09].

3.5.2 Artificios electrónicos en la topografía STM del grafeno

Las imágenes topográficas adquiridas en el modo STM de corriente constante, como la Figura 7.7, representan la topografía de la superficie de modo fiable tan solo para materiales con propiedades electrónicas homogéneas. Por tanto, antes de concluir que la corrugación que observamos es puramente estructural, se debe comprobar que las propiedades electrónicas no varíen espacialmente de modo apreciable. Mientras que las superficies metálicas generalmente cumplen este requisito, esto no es trivial en el caso del grafeno dado que incluso empleando las técnicas de fabricación más sofisticadas [Bao'10] no se puede descartar la presencia de impurezas cargadas próximas a la capa de grafeno [Zhang'09]. Tales impurezas alteran el dopaje local de portadores de carga del grafeno, modificando sus propiedades electrónicas a escala local [Katsnelson'09, Zhang'09].

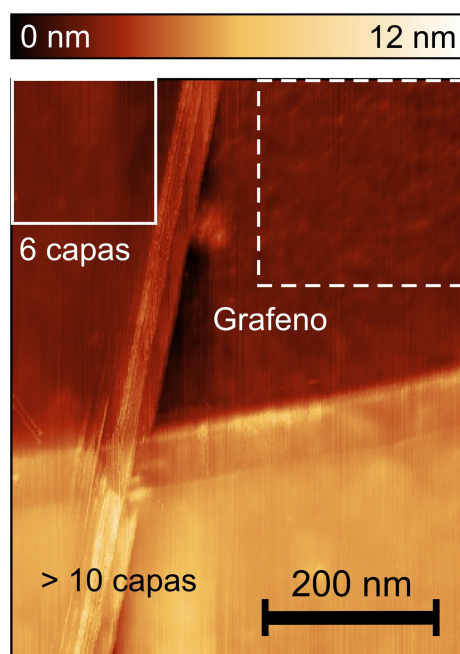


Figura 7.7: Topografía adquirida en modo STM de corriente constante (590 nm × 750 nm) de un cristal de pocas capas de grafeno exfoliado y depositado sobre un sustrato de 285 nm SiO₂/Si. Los parámetros del STM son $\langle I_{\text{tun}} \rangle = 0.8$ nA y el voltaje $V_{\text{muestra}} = 0.1$ V. El número de capas de grafeno marcado con etiquetas en las distintas zonas del cristal ha sido determinado mediante la combinación de medidas de AFM con microscopía óptica cuantitativa.

En la Sección 3.4 ya se determinó la presencia y el signo de las impurezas cargadas presentes en el sustrato de SiO₂ mediante EFM. Relacionar estas medidas con la corrugación STM observada, sin embargo, resultaría difícil dado que no conocemos exactamente la densidad ni la distribución espacial de estas impurezas.

7

La medida de un observable, simultáneamente con la topografía STM, que sea sensible a las impurezas cargadas sería el modo más directo de constatar el rol de la presencia de las impurezas cargadas en la corrugación aparente medida con STM. Muy recientemente se ha empleado la medida simultánea de la corriente túnel y de la interacción local punta-muestra en modo STM de altura constante para detectar la presencia de átomos cargados sobre una superficie aislante [Gross'09]. Gracias a la capacidad de nuestro microscopio para realizar medidas simultáneas STM/AFM, hemos podido registrar el gradiente de fuerza electrostática punta-muestra durante los barridos en modo STM.

Las Figuras 7.8a y 7.8b muestran, respectivamente, la topografía y el gradiente de fuerza electrostática adquiridos en la región de la lámina de una monocapa de espesor (recuadro a trazos en la Figura 7.7). Las impurezas cargadas en el

substrato, que causan una interacción atractiva entre punta y muestra, aparecen en la Figura 7.8b como socavones oscuros. Al comparar las Figuras 7.8a y 7.8b se puede observar claramente que las protuberancias brillantes en la topografía aparente de la superficie se corresponden frecuentemente con los socavones oscuros en la imagen de interacción punta-muestra (flechas en las Figuras 7.8a y 7.8b). Para cuantificar esta relación entre las dos imágenes calculamos su correlación cruzada y normalizada (Figura 7.8c), la cual muestra un mínimo en el origen con un valor de -0.7 y con una semianchura a mitad de altura de 10 nm. La presencia de un pico negativo tan estrecho y prominente en el origen de este gráfico implica una fuerte anti-correlación entre las Figuras 7.8a y 7.8b. Esta anti-correlación entre la topografía medida con el STM y la interacción electrostática punta-muestra indica que hay una contribución a la corrugación aparente debida a la inhomogeneidad de las propiedades electrónicas del grafeno inducida por la presencia de las impurezas cargadas en el substrato.

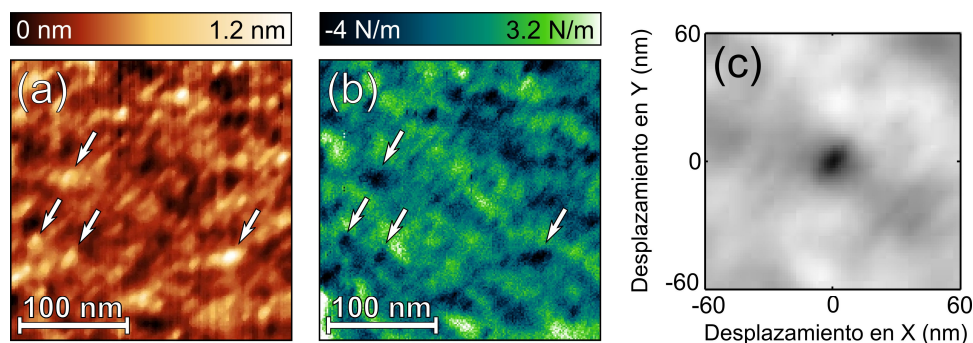


Figura 7.8: (a) Topografía adquirida en modo STM de corriente constante ($270 \text{ nm} \times 270 \text{ nm}$) de la zona marcada por el recuadro a trazos en la Figura 7.7. Los parámetros del STM son $\langle I_{\text{tun}} \rangle = 0.8 \text{ nA}$ y el voltaje $V_{\text{muestra}} = 0.1 \text{ V}$. (b) Gradiente de fuerza electrostática medido simultáneamente durante el barrido en modo STM. La presencia de impurezas cargadas en el substrato causa localmente regiones de interacción electrostática atractiva entre punta y muestra que se pueden identificar como los puntos oscuros de la imagen. Las flechas marcan la posición de algunas protuberancias brillantes en (a) y los correspondientes socavones en (b), indicando el alto grado de anti-correlación entre las dos imágenes. (c) Correlación cruzada y normalizada entre la topografía STM y la interacción electrostática punta-muestra.

Por tanto, la corrugación aparente del grafeno medida con el STM incluye no sólo la corrugación estructural debida a la rugosidad del substrato y a la ondula-

ción intrínseca del grafeno [Ishigami'07, Meyer'07, Geringer'09] sino también la corrugación artificial debida a las inhomogeneidades de carga en el grafeno, inducidas por las impurezas cargadas en el sustrato.

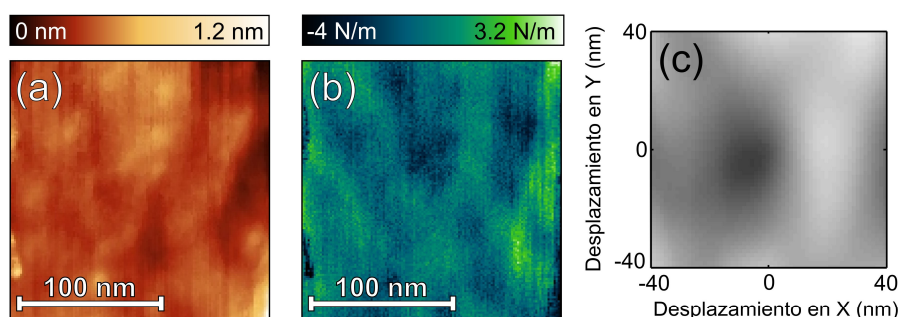


Figura 7.9: (a) Topografía adquirida en modo STM de corriente constante ($190 \text{ nm} \times 190 \text{ nm}$) de la zona marcada por el recuadro en la Figura 7.7. Los parámetros del STM son $\langle I_{\text{tun}} \rangle = 0.8 \text{ nA}$ y el voltaje $V_{\text{muestra}} = 0.1 \text{ V}$. (b) Gradiente de fuerza electrostática medido simultáneamente durante el barrido en modo STM. La ausencia de inhomogeneidades marcadas en la imagen de interacción punta-muestra indica que el campo eléctrico originado por las cargas subsuperficiales está completamente apantallado. (c) La correlación cruzada y normalizada entre la topografía STM y la interacción electrostática punta-muestra presenta una anti-correlación mucho menos marcada que en la monocapa de grafeno.

Según las medidas EFM descritas en la Sección 3.4, los cristales con más de 5 capas de grafeno de espesor deberían apantallar casi completamente el campo eléctrico generado por las impurezas cargadas. Por tanto, el gradiente de fuerza electrostática punta-muestra medido durante un barrido STM no debería presentar las marcadas inhomogeneidades observadas en la monocapa de grafeno. En efecto, esto se aprecia en la Figura 7.9 en la que se muestran la topografía medida en modo STM (a) y el gradiente de fuerzas (b) medido simultáneamente en la región marcada con un recuadro en la Figura 7.7. Su correlación cruzada (Figura 7.9c) presenta una anti-correlación menos pronunciada que la obtenida en la monocapa de grafeno. El mínimo es un pico poco definido, desplazado ligeramente del centro, con un valor de -0.4 y con una semianchura a media altura de 26 nm . Dada esta débil anti-correlación, se puede concluir que la corrugación topográfi-

ca aparente de la región de varias capas de grafeno de espesor está menos afectada por las impurezas cargadas.

Al analizar con detalle la Figura 7.8 y la Figura 7.9 podemos observar claramente que la resolución lateral en la medida del gradiente de fuerza electrostático es del orden de unos 10 nm, casi un orden de magnitud superior a la resolución lateral reportada hasta la fecha en medidas EFM en grafeno. Este aumento de resolución se debe a que en nuestra medida empleamos el promedio temporal de la corriente túnel para mantener la distancia punta-muestra constante en lugar de las señales empleadas habitualmente en microscopía AFM (amplitud, frecuencia de resonancia, etc...). Dado que la corriente túnel decae exponencialmente con la distancia punta-muestra, se puede barrer la punta sobre la superficie con gran precisión, incluso a distancias punta-muestra subnanométricas. Las medidas EFM convencionales no pueden realizarse a estas distancias punta-muestra tan reducidas porque los microflejes, que se emplean como sensores de fuerza, tienen una constante elástica del orden de 1 N/m y por tanto tienden a saltar al contacto cuando están próximas a la superficie. La mayor limitación para aumentar la resolución lateral, sin embargo, es que la fuerza electrostática que actúa entre punta y muestra es una interacción de largo alcance. Para resolver espacialmente el efecto de las impurezas cargadas en el grafeno, sería por tanto necesario emplear una técnica que se beneficiase del decaimiento exponencial ($I \propto e^{-\beta z}$) de la corriente túnel con la distancia punta-muestra.

3.5.3 Altura de la barrera túnel como sonda local aplicada al estudio de las inhomogeneidades electrónicas del grafeno

Como ya se detalló en la Sección 2.2, el STM, en su modalidad STS, se ha empleado ya en alguna ocasión para estudiar las inhomogeneidades electrónicas del grafeno. No obstante, esta técnica presenta tres limitaciones importantes para poder ser aplicada como técnica de caracterización de dispositivos basados en grafeno. En primer lugar, la alta resolución en energía necesaria para llevar a cabo estas medidas espectroscópicas hacen necesario realizar estas medidas en ambientes criogénicos a temperaturas $T < 4.2$ K. En segundo lugar, la espectroscopia túnel de barrido típicamente se muestra muy sensible a la presencia de adsorbatos sobre la superficie, lo cual se manifiesta como una acusada falta de reproducibilidad de las curvas espectroscópicas, haciendo necesario realizar las medidas en un entorno más controlado como UHV. Y tercero, solamente de los resul-

tados de las medidas STS no resulta trivial determinar el origen de las inhomogeneidades electrónicas del grafeno. Una técnica STM más robusta, capaz de sondear las inhomogeneidades del grafeno incluso a temperatura y condiciones ambiente podría aplicarse para caracterizar de modo rutinario dispositivos basados en grafeno de igual modo que hoy en día se emplean las microscopías AFM y Raman. Esto permitiría obtener información valiosa acerca del efecto del sustrato sobre las propiedades electrónicas del grafeno.

En esta tesis hemos desarrollado una técnica relacionada con la microscopía STM que se basa en la medida de la constante de decaimiento exponencial de la corriente túnel con la distancia punta-muestra (β) [de Kort'01]. Durante nuestras medidas hemos observado que β está fuertemente afectada por la presencia de cargas subsuperficiales [Kurokawa'03, Kobayashi'05] y que la resolución lateral alcanzada con esta técnica es suficiente para identificar inhomogeneidades de carga en el grafeno en la nanoescala. Esta técnica, por tanto, constituye una sonda muy conveniente para medir las variaciones locales de las propiedades electrónicas del grafeno inducidas por impurezas cargadas.

La física subyacente en esta técnica puede entenderse del siguiente modo: la presencia de impurezas cargadas negativamente (positivamente) causa un campo eléctrico que desplaza de modo efectivo el fondo de la banda de valencia del grafeno en una cantidad ΔE . Este efecto provoca el doblado de la estructura de bandas (*band bending*) del grafeno hacia arriba (hacia abajo) tal y como se ilustra en la Figura 7.10b, reduciendo (incrementando) la altura aparente de la barrera túnel (Φ_{ap}). De modo cualitativo, estos cambios en la altura de la barrera túnel se pueden modelizar simplíficadamente como $\Phi_{ap} = (\Phi_{grafeno} - \Phi_{punta})/2$ donde $\Phi_{grafeno}$ y Φ_{punta} son las funciones de trabajo del grafeno y de la punta respectivamente. Entonces los cambios de la constante de decaimiento túnel vienen dados por $\beta \approx 2\sqrt{m \cdot \Phi_{ap}} / \hbar$ (m es la masa del electrón y \hbar es la constante de Planck).

Para medir β empleamos el modo de operación STM dinámico con el montaje experimental detallado en el Panel 7.2. La distancia punta-muestra se modula con amplitud sub-nanométrica (Δz) y se mide la amplitud de la oscilación de la corriente túnel (ΔI) con un amplificador *Lock-in SR830* de *Stanford Research*. De esta medida se puede obtener $\beta = -(\Delta I / \Delta z) / \langle I \rangle$, siendo $\langle I \rangle$ el promedio

temporal de la corriente túnel. La medida de β también puede llevarse a cabo en el modo estándar de operación en el que se registra un mapa de curvas corriente vs. distancia en cada punto de la imagen. Nosotros, sin embargo, optamos por este esquema de STM dinámico porque permite barrer la superficie a velocidad normal y facilita la medida simultánea del gradiente de fuerza punta-muestra. Además, al realizar la medida con un amplificador *Lock-in* se pueden conseguir mapas de β con una relación señal-ruido mucho mejor.

La Figura 7.10a muestra la variación espacial de β medida en una monocapa de grafeno junto con la topografía STM (Figura 7.8a) y el gradiente de fuerza electrostática punta-muestra (Figura 7.8b). El mapa de β presenta un valor promedio muy bajo ($5.2 \pm 0.4 \text{ nm}^{-1}$), que es típico en medidas STM efectuadas en condiciones ambiente [Meepagala'94]. Superpuesto a ese valor promedio hay inhomogeneidades muy localizadas (que se identifican en la imagen como socavones oscuros) causadas por el doblado de bandas producido por las impurezas cargadas negativamente (véase Figura 7.10b). Considerando que cada socavón en la imagen de β es producido por la presencia de una única carga negativa, podemos estimar la densidad superficial de impurezas cargadas simplemente contando de modo directo el número de depresiones en un cierto área de la imagen de β , dando como resultado una densidad de impurezas $\sigma = (2.9 \pm 0.6) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Se puede también analizar el orden a corto alcance y la variación espacial de β a través de la distribución radial de su función de autocorrelación $g(r)$ [Sánchez'06], mostrada en la Figura 7.10c. El valor medio de la semianchura a media altura (r_{FWHM}) de las depresiones de β se obtiene de la distancia radial a la cual el valor de $g(r)$ es 0.5, lo cual proporciona $r_{\text{FWHM}} = 4.7 \pm 1.1 \text{ nm}$. La función $g(r)$ presenta un comportamiento oscilatorio con un rápido amortiguamiento, lo cual indica falta de orden de largo alcance. De la posición del primer máximo de $g(r)$ se obtiene el espaciado medio entre depresiones de β ($d = 22 \pm 2 \text{ nm}$), valor a partir del cual podemos obtener la densidad de carga superficial $\sigma = \pi^{-1}(d/2)^{-2} = (2.6 \pm 0.5) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

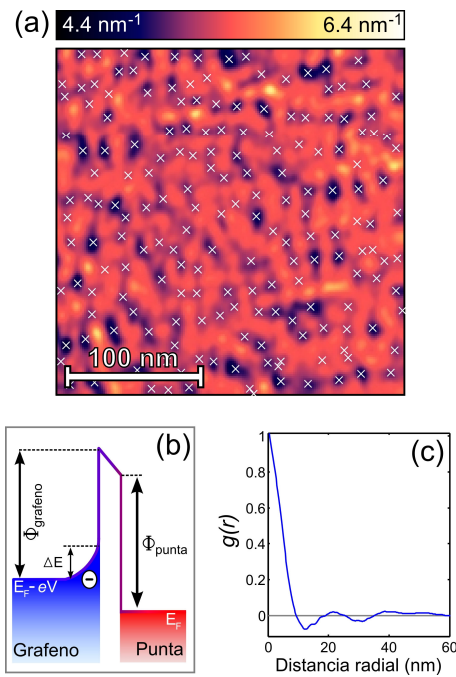


Figura 7.10: (a) Variación espacial de la constante de decaimiento túnel β medida en grafeno simultáneamente con la topografía STM y el gradiente de fuerza electrostática punta-muestra (Figura 7.8a y Figura 7.8b respectivamente). El mapa de β muestra inhomogeneidades fuertemente localizadas (marcadas con cruces blancas) causadas por la modificación local de la barrera túnel por las cargas individuales en el SiO₂. (b) Diagrama unidimensional simplificado del proceso de túnel que ilustra la modificación de la barrera túnel causada por el campo eléctrico originado por cargas negativas presentes en el sustrato. (c) Distribución radial de la función de autocorrelación bidimensional $g(r)$ de la constante de decaimiento túnel β mostrada en (a). Mediante $g(r)$ es posible analizar estadísticamente la distribución espacial de las inhomogeneidades. El espaciado promedio entre las zonas oscuras es de 20 nm y su radio medio es de 5 nm. El rápido amortiguamiento de la oscilación de $g(r)$ indica la ausencia de orden de largo alcance en la distribución.

Dado que el radio medio de las depresiones es casi un cuarto de su separación promedio, podemos concluir que prácticamente un tercio de la lámina de grafeno tiene sus propiedades electrónicas significativamente afectadas por las cargas presentes en el sustrato de SiO₂. Este resultado ilustra la importancia de estudiar la interacción del grafeno con el sustrato mediante una técnica de microscopía de sonda próxima con resolución nanométrica.

4 Conclusiones y perspectivas

Hemos desarrollado una técnica de microscopía combinada STM/AFM para determinar la distribución espacial de las propiedades electrónicas del grafeno con resolución nanométrica. Se ha empleado un microscopio combinado STM/AFM para medir simultáneamente la topografía de la superficie, la interacción electrostática punta-muestra y la constante de decaimiento de la corriente túnel y así poder estudiar su correlación. Se ha encontrado que el campo eléctrico generado por las impurezas cargadas en el óxido de silicio sobre el que yace el grafeno es la principal fuente de las inhomogeneidades en las propiedades electrónicas del grafeno.

El signo y la densidad de las impurezas cargadas se ha obtenido de la medida de la diferencia de potencial de contacto del grafeno empleando la microscopía de fuerza electrostática, pero este modo de operación no proporciona la resolución lateral suficiente para explorar el efecto de una impureza de carga individual en las propiedades electrónicas del grafeno.

Hemos observado que la constante de decaimiento de la corriente túnel, relacionada con la altura de la barrera túnel local, es sensible a la presencia de cargas subsuperficiales y en grafeno es inhomogénea espacialmente a escala nanométrica. La topografía aparente medida en modo STM de corriente constante no solo está relacionada con la rugosidad del grafeno sino que también depende de las variaciones locales de su estructura electrónica. En las láminas de grafeno estudiadas, la constante de decaimiento túnel presenta una distribución de zonas muy localizadas con una constante de decaimiento menor, que se relaciona con la presencia de cargas negativas bajo la superficie. Estas depresiones de la constante de decaimiento túnel no muestran orden de largo alcance y su espaciado promedio es de 22 nm con un radio medio de 5 nm. El signo y la densidad superficial de las impurezas cargadas obtenida mediante microscopía de fuerza electrostática es consistente con los resultados obtenidos del análisis de las variaciones locales de la constante de decaimiento de la corriente túnel. La combinación de la microscopía de fuerza electrostática con la medida de la constante de decaimiento de la corriente túnel son muy robustas y pueden emplearse sin problemas a temperatu-

ra y condiciones ambiente, haciendo esta técnica atractiva para la caracterización microscópica con alta resolución de dispositivos basados en grafeno.

El carácter general de la técnica que hemos desarrollado motiva la continuación del trabajo presentado en este capítulo mediante dos posibles líneas de investigación futuras. La primera se centraría explorar el efecto de impurezas de carga introducidas artificialmente en el sistema. De entre las distintas posibilidades podríamos considerar el depósito controlado de adsorbatos sobre el grafeno, la implantación de iones en el sustrato o el empleo de sustratos con una distribución de carga muy distinta al SiO₂ (como la mica). La segunda se basaría en estudiar el efecto de las impurezas cargadas en otros cristales de espesor atómico. En estos sistemas la longitud de penetración del campo eléctrico, y por tanto el efecto de las impurezas cargadas en sus propiedades eléctricas, puede ser muy distinta que en grafeno. Los primeros candidatos para ser estudiados podrían ser los dicalcogenuros MoS₂ (semiconductor de *gap* 0.6 eV) y el NbSe₂ (semimetal a temperatura ambiente).

- [**Adam'08**] Adam, S., Hwang, E. H. y Das Sarma, S. *Scattering mechanisms and Boltzmann transport in graphene*. Physica E **40**, 1022-1025 (2008).
- [**Adam'09**] Adam, S., Hwang, E. H., *et al.* *Theory of charged impurity scattering in two-dimensional graphene*. Solid State Commun. **149**, 1072-1079 (2009).
- [**Albrecht'91**] Albrecht, T., Grütter, P., *et al.* *Frequency modulation detection using high- Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- [**Bao'10**] Bao, W., Liu, G., *et al.* *Lithography-free fabrication of high quality substrate-supported and freestanding graphene devices*. Nano Research **3**, 98-102 (2010).
- [**Berdunov'09**] Berdunov, N., Pollard, A. y Beton, P. *Dynamic scanning probe microscopy of adsorbed molecules on graphite*. Appl. Phys. Lett. **94**, 043110 (2009).
- [**Binnig'82**] Binnig, G. y Rohrer, H. *Scanning Tunneling Microscopy*. Helvetica Physica Acta **55**, 726-735 (1982).
- [**Blake'07**] Blake, P., Hill, E. W., *et al.* *Making graphene visible*. Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- [**Bolotin'08**] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., *et al.* *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Commun. **146**, 351-355 (2008).
- [**Castellanos-Gomez'10a**] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Carbon fibre tips for scanning probe microscopy based on quartz tuning fork force sensors*. Nanotechnology **21**, 145702 (2010a).
- [**Castellanos-Gomez'10b**] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals*. Appl. Phys. Lett. **96**, 213116-3 (2010b).
- [**Castro Neto'09**] Castro Neto, A., Guinea, F., *et al.* *The electronic properties of graphene*. Rev. Mod. Phys. **81**, 109-162 (2009).
- [**Chen'09a**] Chen, F., Qing, Q., *et al.* *Electrochemical Gate-Controlled Charge Transport in Graphene in Ionic Liquid and Aqueous Solution*. J. Am. Chem. Soc. **131**, 9908-9909 (2009a).
- [**Chen'09b**] Chen, F., Xia, J., *et al.* *Dielectric screening enhanced performance in graphene FET*. Nano Lett. **9**, 2571-2574 (2009b).
- [**Chen'08**] Chen, J. H., Jang, C., *et al.* *Charged-impurity scattering in graphene*. Nature Phys. **4**, 377-381 (2008).

- [**Dan'09**] Dan, Y., Lu, Y., *et al.* *Intrinsic response of graphene vapor sensors*. Nano Lett. **9**, 1472-1475 (2009).
- [**Datta'08**] Datta, S. S., Strachan, D. R., *et al.* *Surface Potentials and Layer Charge Distributions in Few-Layer Graphene Films*. Nano Lett. **9**, 7-11 (2008).
- [**de Kort'01**] de Kort, R., van der Wielen, M. C. M. M., *et al.* *Zn- and Cd-induced features at the GaAs(110) and InP(110) surfaces studied by low-temperature scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **63**, 125336 (2001).
- [**Deshpande'09a**] Deshpande, A., Bao, W., *et al.* *Spatially resolved spectroscopy of monolayer graphene on SiO₂*. Phys. Rev. B **79**, 205411 (2009a).
- [**Deshpande'09b**] Deshpande, A., Bao, W., *et al.* *Spatial mapping of the Dirac point in monolayer and bilayer graphene*. Arxiv preprint arXiv:0912.0547 (2009b).
- [**Du'08**] Du, X., Skachko, I., *et al.* *Approaching ballistic transport in suspended graphene*. Nature Nanotech. **3**, 491-495 (2008).
- [**Geringer'09**] Geringer, V., Liebmann, M., *et al.* *Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂*. Phys. Rev. Lett. **102**, 076102 (2009).
- [**Giessibl'98**] Giessibl, F. J. *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3956-3958 (1998).
- [**Girit'07**] Girit, Ç. y Zettl, A. *Soldering to a single atomic layer*. Appl. Phys. Lett. **91**, 193512 (2007).
- [**Gross'09**] Gross, L., Mohn, F., *et al.* *Measuring the Charge State of an Adatom with Noncontact Atomic Force Microscopy*. Science **324**, 1428-1431 (2009).
- [**Hembacher'05**] Hembacher, S., Giessibl, F., *et al.* *Local spectroscopy and atomic imaging of tunneling current, forces, and dissipation on graphite*. Phys. Rev. Lett. **94**, 56101 (2005).
- [**Ishigami'07**] Ishigami, M., Chen, J., *et al.* *Atomic structure of graphene on SiO₂*. Nano Lett. **7**, 1643-1648 (2007).
- [**Katsnelson'09**] Katsnelson, M. I., Guinea, F. y Geim, A. K. *Scattering of electrons in graphene by clusters of impurities*. Phys. Rev. B **79**, 195426 (2009).
- [**Kobayashi'05**] Kobayashi, K., Kurokawa, S. y Sakai, A. *Scanning tunneling microscopy and barrier-height imaging of subsurface dopants on GaAs (110)*. Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8619 (2005).
- [**Kurokawa'03**] Kurokawa, S., Takei, T. y Sakai, A. *A search for subsurface dopants on hydrogen-terminated Si (111) surfaces*. Jpn. J. Appl. Phys. **1**, 4655 (2003).

- [Lee'09] Lee, N. J., Yoo, J. W., *et al.* *The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **95**, 222107 (2009).
- [Martin'07] Martin, J., Akerman, N., *et al.* *Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*. Nature Phys. **4**, 144-148 (2007).
- [Meepagala'94] Meepagala, S. y Real, F. *Detailed experimental investigation of the barrier-height lowering and the tip-sample force gradient during STM operation in air*. Phys. Rev. B **49**, 10761-10763 (1994).
- [Meyer'07] Meyer, J. C., Geim, A. K., *et al.* *The structure of suspended graphene sheets*. Nature **446**, 60-3 (2007).
- [Moreno-Moreno'09] Moreno-Moreno, M., Castellanos-Gomez, A., *et al.* *Ultralong Natural Graphene Nanoribbons and Their Electrical Conductivity*. Small **5**, 924-927 (2009).
- [Moser'07] Moser, J., Barreiro, A. y Bachtold, A. *Current-induced cleaning of graphene*. Appl. Phys. Lett. **91**, 163513 (2007).
- [Novoselov'05] Novoselov, K. S., Geim, A. K., *et al.* *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, 197-200 (2005).
- [Novoselov'04] Novoselov, K. S., Geim, A. K., *et al.* *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666-669 (2004).
- [Romero'08] Romero, H. E., Shen, N., *et al.* *n-Type Behavior of Graphene Supported on Si/SiO₂ Substrates*. ACS nano **2**, 2037-2044 (2008).
- [Rutter'07] Rutter, G. M., Crain, J. N., *et al.* *Scattering and Interference in Epitaxial Graphene*. Science **317**, 219-222 (2007).
- [Sánchez'06] Sánchez, F., Infante, I. C., *et al.* *Surface roughening by anisotropic adatom kinetics in epitaxial growth of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃*. Surf. Sci. **600**, 1231-1239 (2006).
- [Shi'09] Shi, Y., Dong, X., *et al.* *Effective doping of single-layer graphene from underlying SiO₂ substrates*. Phys. Rev. B **79**, 115402 (2009).
- [Smit'07] Smit, R., Grande, R., *et al.* *A low temperature scanning tunneling microscope for electronic and force spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 113705 (2007).
- [Staley'07] Staley, N., Wang, H., *et al.* *Lithography-free fabrication of graphene devices*. Appl. Phys. Lett. **90**, 143518 (2007).

- [**Tan'07**] Tan, Y. W., Zhang, Y., *et al.* *Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene*. Phys. Rev. Lett. **99**, 246803 (2007).
- [**Teague'09**] Teague, M. L., Lai, A. P., *et al.* *Evidence for Strain-Induced Local Conductance Modulations in Single-Layer Graphene on SiO₂*. Nano Lett. **9**, 2542-2546 (2009).
- [**Vancura'03**] Vancura, T., Kicin, S., *et al.* *Kelvin probe spectroscopy of a two-dimensional electron gas below 300 mK*. Appl. Phys. Lett. **83**, 2602-2604 (2003).
- [**Wallace'47**] Wallace, P. *The band theory of graphite*. Physical Review **71**, 622-634 (1947).
- [**Wehling'08**] Wehling, T. O., Novoselov, K. S., *et al.* *Molecular doping of graphene*. Nano Lett. **8**, 173-7 (2008).
- [**Yu'09**] Yu, Y. J., Zhao, Y., *et al.* *Tuning the graphene work function by electric field effect*. Nano Lett. **9**, 3430-3434 (2009).
- [**Zhang'09**] Zhang, Y., Brar, V. W., *et al.* *Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene*. Nature Phys. **5**, 722-726 (2009).

Conclusions

The work presented in this thesis constitutes the beginning of a research line in the Low Temperature Laboratory of Universidad Autónoma de Madrid, devoted to the study of the electronic, mechanical and optical properties of atomically thin two-dimensional crystals. In particular we have studied graphene (whose charge carriers behave as Dirac fermions), MoS₂ (a semiconductor extensively used in photovoltaic applications), NbSe₂ (a semi-metal which becomes superconductor below a temperature of 7.2 K) and muscovite mica (electrical and thermal insulator widely employed by the electronic industry).

The first part of this thesis, comprising chapters 1 to 3, describes the implementation of a combined scanning tunnelling microscope/atomic force microscope (STM/AFM) developed to make possible the study of the local electronic properties of conductive two-dimensional crystals deposited on an insulating surface.

This combined microscope relies on an STM which has been supplemented with a force sensor based on a piezoelectric tuning fork (Chapter 1). A systematic study on the dynamics of these tuning fork force sensors has been carried out to permit the quantitative measurement of the tip-sample interaction (Chapter 2). It has been found that the experimentally observed dynamics can be reproduced by a simplified mechanical model based on two coupled harmonic oscillators. The combination of the observed dynamics with the simplified mechanical model allows obtaining the effective elastic constant of the sensor which relates the resonance frequency shift and the force gradient acting between the tip of the sensor and the surface of the sample. We found that in addition to the linear relationship between the sensor-sample force gradient and the resonance frequency shift of the tuning fork there is a second order term that is significant even for force gradients usually present in atomic force microscopy which are in the range of tens of N/m. It has been also studied the effect of a tip-sample force gradient on the

tuning fork dynamics, finding that the force-gradient-induced imbalance modifies the tuning fork resonator quality factor even in the case of a purely elastic sensor–sample interaction.

The tip is certainly one of the most important components of a scanning probe microscope because it is the one directly interacting with the surface under study. In the case of a combined microscope the tip has to gather specific requirements in order to ensure a proper performance in both STM and AFM operation modes. For this reason, we have developed carbon fibre tips which optimize the performance of combined STM/AFM microscopes (Chapter 3). The remarkable electrical and mechanical properties of carbon fibre make these tips more suitable for combined and/or simultaneous STM and AFM than conventional metallic tips. For instance, carbon fibre tips are shown lightweight, rigid and much more robust against accidental tip crashes than metallic tips. Moreover, we have found that tunnel currents of up to 100 pA can be obtained while in the attractive force regime, that is in the non-contact regime. This indicates that the carbon fibre tip apex remains clean and oxide-free even at room conditions.

Additionally, we have demonstrated the suitability of these carbon-based tips as contact electrodes to form molecular junctions. Conductance *vs.* stretching traces, measured on gold/octanethiol/carbon tip junctions, show well defined plateaux at $5.9 \times 10^{-6} G_0$, due to the conduction through a single octanethiol. This shows that carbon tips provide a proper mechanical linking to molecules with a methyl ending group allowing to routinely form single-molecule bridges.

The second part of this thesis, chapters 4 to 7, has been devoted to the study of the optical, mechanical and electronic properties of atomically thin crystals. First we have employed the mechanical exfoliation technique to prepare atomically crystalline sheets as thin as just one-layer graphene, MoS₂, NbSe₂ and muscovite mica (Chapter 4). However, in our procedure the adhesive tape, commonly used in the mechanical exfoliation of graphene, has been substituted by a viscoelastic stamp, similar to the ones used in soft-lithography, thereby preventing the contamination of the atomically thin crystals with the adhesive. The ability to prepare such a variety of atomically thin crystals opens the possibility of studying the properties of this large family of two-dimensional materials almost unexplored so far.

We have developed a technique to determine the refractive index of atomically thin crystals based on the combination of quantitative optical microscopy and AFM (Chapter 5). The optical contrast of graphene, MoS₂, NbSe₂ and mica crystals (deposited on a SiO₂/Si surface), with thicknesses ranging from more than 100 layers to just one layer, has been measured at different illumination wavelengths. We have found that a Fresnel law based model can account for the optical contrast measured for all these two-dimensional crystals even though they strongly differ in their electronic properties. The refractive index, both real and imaginary part, of these atomically thin sheets in the visible spectrum has been determined from a fit of the experimental optical contrast to the Fresnel law based model. We have also obtained the optimal conditions of illumination wavelength and silicon oxide thickness to identify these crystals by means of optical microscopy. Note that the lack of a recipe to identify the atomically thin crystals in a fast, reliable and non-destructive way was hampering the experimental works on other two-dimensional crystals different from graphene.

Further, the mechanical properties of atomically thin membranes of MoS₂ have been probed by a flexure test experiment carried out with an AFM (Chapter 6). From the analysis of the deformation *vs.* load characteristics curve of several tens of nanomembranes one can conclude that they are extremely flexible (deflections up to several tens of nanometers are reversible) and stiff (Young's modulus 0.30 ± 0.07 TPa). Indeed, their stiffness is comparable to that of one of the stiffest materials on Earth, graphene. This combination of mechanical properties makes these atomically thin MoS₂ crystals excellent candidates for applications in flexible semiconductor devices.

Finally, we have developed a combined STM/AFM microscopy technique to determine, with nanometer resolution, the spatial distribution of the electronic properties of graphene (Chapter 7). We have found that the electric field generated by charged impurities in the SiO₂ substrate is the main source of inhomogeneity of the electronic properties of exfoliated graphene. The average charge density in the substrate has been estimated by contact potential difference measurements using electrostatic force microscopy but this technique does not provide enough resolution to identify individual charges. To spatially resolve the effect of the charged impurities on the electronic properties of graphene we have used the combined STM/AFM, developed in the first part of this thesis, to measure the

topography of graphene and concomitantly a map of the local tunnelling barrier height. It has been found that the local tunnelling barrier height is very sensitive to the surface charge inhomogeneity of the graphene sheet induced by the presence of charged impurities in the substrate underneath. The local tunnelling barrier height maps showed localized inhomogeneities with 5 nm in radius, separated each other by about 20 nm, caused by the band bending induced by the presence of charged impurities in the substrate. From direct counting and statistical analysis of the spatial fluctuations of the tunnelling barrier height it was possible to determine, even at room conditions, the sign and the surface density of the charged impurities. The inhomogeneities do not show long range ordering and their sign and surface density obtained from the statistical analysis is consistent with the values obtained by macroscopic charge density measurements.

Conclusiones

El trabajo presentado en esta tesis constituye el comienzo de una línea de investigación en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid, dedicada al estudio de las propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas de cristales bidimensionales de espesor atómico. En particular hemos estudiado grafeno (cuyos portadores de carga se comportan como fermiones de Dirac), MoS₂ (un semiconductor de uso extendido en aplicaciones fotovoltaicas), NbSe₂ (un semimetal que transita al estado superconductor por debajo de una temperatura de 7.2 K) y la mica moscovita (aislante eléctrico y térmico ampliamente empleado por la industria electrónica).

En la primera parte de esta tesis, que comprende los capítulos 1 a 3, se describe la implementación de un microscopio combinado de efecto túnel y de fuerzas atómicas (STM/AFM), desarrollado para hacer posible el estudio de las propiedades electrónicas de cristales bidimensionales conductores, depositados sobre un sustrato aislante.

El microscopio combinado que hemos desarrollado es un STM que se ha suplementado con un sensor de fuerza basado en un diapasón piezoeléctrico (Capítulo 1). Hemos llevado a cabo un estudio sistemático de la dinámica de estos sensores de fuerza para permitir la medida cuantitativa de la interacción punta-muestra (Capítulo 2). Se ha encontrado que la dinámica observada experimentalmente se reproduce con precisión con un modelo mecánico simplificado de dos osciladores armónicos acoplados. La combinación de la dinámica observada con el modelo mecánico permite obtener la constante elástica efectiva del sensor, la cual relaciona el cambio en la frecuencia de resonancia y el gradiente de fuerza que actúa entre la punta del sensor y la superficie de la muestra. Hemos encontrado que además de la relación lineal entre el gradiente de fuerza y el cambio de la frecuencia de resonancia del diapasón, existe un término de segundo orden que es apreciable incluso para los gradientes de fuerza presentes en microscopía de fuerzas atómicas (decenas de N/m). También se ha estudiado el efecto de un gra-

diente de fuerza punta-muestra en la dinámica del diapasón, encontrándose que el desequilibrio inducido por el gradiente de fuerza modifica el factor de calidad del diapasón incluso en el caso de una interacción punta-muestra puramente elástica.

La punta es sin duda uno de los componentes más importantes de un microscopio de barrido de sonda próxima, ya que es la que interacciona directamente con la superficie estudiada. En el caso de un microscopio combinado la punta debe reunir ciertos requisitos específicos para garantizar un rendimiento adecuado en los modos STM y AFM de operación. Por esta razón, hemos desarrollado puntas de fibra de carbono, ya que optimizan el rendimiento de microscopios combinados STM/AFM (Capítulo 3). Las notables propiedades eléctricas y mecánicas de la fibra de carbono hacen que estas puntas sean más adecuadas para microscopía combinada y/o simultánea STM/AFM que las puntas metálicas convencionales. Por ejemplo, las puntas de fibra de carbono son ligeras, rígidas y mucho más robustas frente a choques accidentales de la punta sobre la muestra que las puntas metálicas. Es más, hemos encontrado que se puede obtener una corriente túnel de hasta 100 pA en el régimen de fuerza atractiva, es decir en el régimen de no-contacto. Esto indica que el ápex de la punta de fibra de carbono se mantiene limpio y sin óxido incluso a condiciones ambiente.

Además, hemos demostrado la idoneidad de estas puntas basadas en carbono como electrodos de contacto para formar uniones moleculares. Las curvas de conductancia *vs.* estiramiento, medidas en uniones moleculares de oro/octanotiol/punta de carbono, muestran platós bien definidos a $5.9 \times 10^{-6} G_0$, debidos a la conducción a través de un único octanotiol. Este experimento comprueba que las puntas de carbono ofrecen una unión mecánica adecuada para moléculas terminadas en un grupo metilo, permitiendo formar uniones de una sola molécula.

La segunda parte de esta tesis, capítulos 4 a 7, se ha dedicado al estudio de las propiedades ópticas, mecánicas y electrónicas de cristales de espesor atómico. En primer lugar, hemos empleado una técnica de exfoliación mecánica para preparar láminas cristalinas de hasta tan sólo una capa de espesor de grafeno, MoS₂, NbSe₂ y mica moscovita (Capítulo 4). Sin embargo, en nuestro procedimiento la cinta adhesiva, comúnmente utilizada en la exfoliación mecánica de grafeno, ha sido sustituida por un sello viscoelástico, similar a los utilizados en litografía

blanda, evitando así la contaminación de los cristales de espesor atómico con el pegamento dejado por la cinta adhesiva. Cabe destacar que la capacidad de preparar una gran variedad de cristales de espesor atómico abre la posibilidad de estudiar las propiedades de esta gran familia de materiales bidimensionales, casi inexplorada hasta ahora.

Hemos desarrollado una técnica para determinar el índice de refracción de cristales de espesor atómico que se basa en la combinación de microscopía óptica cuantitativa con microscopía AFM (Capítulo 5). El contraste óptico de cristales de grafeno, MoS_2 , NbSe_2 y mica (depositados sobre una superficie SiO_2/Si), con espesores que van desde más de 100 capas a una sola capa, se ha medido para diferentes longitudes de onda de iluminación. Hemos encontrado que un modelo basado en la ley de Fresnel puede reproducir el contraste óptico medido para todos los cristales bidimensionales a pesar de que son muy diferentes en sus propiedades electrónicas. El índice de refracción, tanto la parte real como la imaginaria, de estos cristales ultrafinos en el espectro visible ha sido determinado a partir de un ajuste del contraste óptico experimental al modelo basado en la ley de Fresnel. También hemos obtenido las condiciones óptimas de longitud de onda de iluminación y de espesor de óxido de silicio para identificar estos cristales por medio de microscopía óptica. Nótese que la falta de un protocolo para identificar cristales de espesor atómico de modo rápido, fiable y no destructivo estaba obstaculizando los trabajos experimentales en otros cristales bidimensionales distintos del grafeno.

Además, se han explorado las propiedades mecánicas de membranas de espesor atómico de MoS_2 mediante una prueba de flexión llevada a cabo con un AFM (Capítulo 6). A partir del análisis de las curvas características deformación vs. carga medidas en decenas de nanomembranas, podemos concluir que estas membranas son extremadamente flexibles y rígidas (módulo de Young 0.30 ± 0.07 TPa). De hecho, su rigidez es comparable a la de uno de los materiales más rígidos de la Tierra, el grafeno. Esta combinación de propiedades mecánicas hace que estos cristales de espesor atómico de MoS_2 sean excelentes candidatos para aplicaciones en dispositivos semiconductores flexibles.

Por último, hemos desarrollado una técnica de microscopía combinada STM/AFM para determinar, con resolución nanométrica, la distribución espacial

de las propiedades electrónicas del grafeno (Capítulo 7). Hemos encontrado que el campo eléctrico generado por las cargas atrapadas en el sustrato de SiO_2 es la principal fuente de inhomogeneidad de las propiedades electrónicas del grafeno exfoliado. La densidad de carga media en el sustrato ha sido estimada por medidas de la diferencia de potencial de contacto mediante microscopía de fuerza electrostática, pero esta técnica no ofrece suficiente resolución lateral para determinar el rol de las cargas individuales. Para resolver espacialmente el efecto de las impurezas cargadas en las propiedades electrónicas del grafeno se ha utilizado el microscopio combinado STM/AFM, desarrollado en la primera parte de esta tesis, para medir la topografía del grafeno y concomitantemente un mapa de la altura de la barrera túnel local. Se ha encontrado que la altura de la barrera túnel local es muy sensible a las inhomogeneidades de carga de la lámina de grafeno debidas a la presencia de impurezas cargadas en el sustrato. Los mapas de la altura de la barrera túnel local muestran inhomogeneidades localizadas, separadas entre sí por unos 20 nm, causadas por el doblado de bandas inducido por la presencia de impurezas cargadas en el sustrato. A partir de un análisis estadístico de las fluctuaciones espaciales de la altura de la barrera túnel se ha determinado, incluso en condiciones ambiente, el signo y la densidad superficial de las impurezas cargadas. Las inhomogeneidades localizadas en la altura de la barrera no muestran ordenación de largo alcance y su densidad superficial, obtenida a partir del análisis estadístico, es coherente con el valor obtenido por medidas macroscópicas de densidad de carga.



DIAPASONES DE CUARZO COMO TRANSDUCTORES PIEZOELÉCTRICOS DE REFERENCIA

En este apéndice se describe un procedimiento novedoso para calibrar los desplazamientos de actuadores piezoeléctricos, empleados en la mayoría de las microscopías de sonda próxima (SPM) para realizar movimientos con precisión subatómica. Este procedimiento se basa en la comparación del desplazamiento de un actuador descalibrado con el de un diapasón de cuarzo calibrado que se usa como actuador de referencia. Hemos encontrado muy adecuado el uso de diapasones de cuarzo como actuadores de referencia porque presentan la mayor parte de las propiedades de un transductor voltaje/desplazamiento ideal: bajo envejecimiento, histéresis y fluencia y alta linealidad y estabilidad térmica, lo que no ocurre con las cerámicas piezoeléctricas empleadas en SPM. Además, gracias a la geometría en forma de diapasón, el rango de desplazamientos de estos actuadores de referencia es adecuado para la calibración de actuadores piezoeléctricos usados en SPM. Al final del apéndice se mostrará cómo hemos usado el procedimiento aquí descrito para caracterizar los desplazamientos *xyz* del piezotubo de barrido de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM).

Una calibración precisa de los actuadores piezoeléctricos es necesaria para medir de forma cuantitativa la corrugación de las imágenes topográficas obtenidas con SPM. Es por ello que tras la invención de las primeras técnicas de SPM, el microscopio de efecto túnel [Binnig'82] y el de fuerzas atómicas [Binnig'86], se han propuesto numerosos procedimientos para calibrar los desplazamientos de actuadores piezoeléctricos. De entre los distintos métodos desarrollados podemos destacar los basados en medidas de interferometría óptica [Riis'89], de capacitancia e inductancia [Vieira'86, Van de Leemput'91] y en la medida de muestras patrón [Alliata'96, Pal'00].

1 Actuadores basados en diapasones de cuarzo

La principal aplicación de los diapasones de cuarzo en microscopía de sonda próxima es su uso como resonadores piezoeléctricos. En esta sección, sin embargo, nos centraremos en caracterizar la deformación estática de los diapasones de cuarzo, al aplicar un voltaje a sus electrodos, y en obtener su calibración desplazamiento/voltaje con el objeto de determinar si son adecuados para ser usados como actuadores de referencia.

1.1 Ventajas de los diapasones de cuarzo frente a los actuadores piezoeléctricos cerámicos

Los actuadores basados en cerámicas piezoeléctricas sufren de severas limitaciones para su uso como transductores desplazamiento/voltaje tales como la dependencia con la temperatura de sus propiedades piezoeléctricas [Vandervoort'93], envejecimiento, respuesta desplazamiento/voltaje no lineal, histéresis y fluencia [Van de Leemput'91]. Estas propiedades, poco deseables para un transductor desplazamiento/voltaje, están relacionadas con su estructura cerámica y por tanto no se esperan para actuadores piezoeléctricos basados en monocristales [Rubio-Bollinger'04, Hayashi'08]. La producción en masa de actuadores basados en monocristales de cuarzo por las industrias relojera y electrónica hace que éstos sean muy fiables, baratos y fáciles de obtener. Los monocristales de cuarzo, sin embargo, tienen una baja constante piezoeléctrica y por tanto la forma del actuador debe ser diseñada con cuidado para asegurar desplaza-

mientos suficientemente grandes para poder calibrar los actuadores piezoeléctricos usados en SPM.

A pesar de que los diapasones de cuarzo se han usado pródigamente en SPM como resonadores de alto factor de calidad para medir fuerzas a escala atómica [Karrai'95, Giessibl'98], también pueden utilizarse como transductores piezoeléctricos para realizar desplazamientos estáticos al aplicar un voltaje continuo (DC) entre los electrodos del diapasón. Para caracterizar las capacidades de los diapasones de cuarzo como transductores piezoeléctricos empleamos un sensor de posición basado en el montaje de un AFM en el cual se fija el diapasón en el portamuestras. Una vez la punta del fleje del AFM está en contacto con el extremo del brazo del diapasón, la deflexión del fleje sigue solidariamente el movimiento del brazo del diapasón. La deflexión del fleje se mide de forma rápida y precisa mediante un montaje de detección de deflexión mediante un haz láser.

La Figura A.1a muestra la deflexión de un fleje de AFM en contacto con el brazo del diapasón mientras éste se desplaza en la dirección z . En el panel (b) de la Figura A.1 se muestra la deflexión del fleje del AFM producida cuando el desplazamiento en la dirección z se realiza ahora con el tubo piezoeléctrico del microscopio. La curva deflexión vs. desplazamiento del fleje, usando el actuador basado en el diapasón de cuarzo, muestra una alta linealidad y una histéresis insignificante (Figura A.1a). Por el contrario, el movimiento del piezotubo de barrido del microscopio muestra una notable falta de linealidad y fluencia (Figura A.1b). Otro punto de referencia para caracterizar el movimiento de actuadores piezoeléctricos es medir la evolución temporal del desplazamiento del actuador tras cambiar súbitamente el voltaje aplicado (Figura A.1c). Los desplazamientos del actuador basado en el diapasón de cuarzo siguen fielmente el desplazamiento tipo escalón ideal mientras que el piezotubo de barrido del microscopio, que sufre una fuerte fluencia, continúa su desplazamiento a pesar de que el voltaje aplicado no varía. Este comportamiento desfavorable, típico de cerámicas piezoeléctricas a temperatura ambiente, es indeseable para experimentos en los cuales es necesario realizar desplazamientos muy precisos seguidos de intervalos de medida en los que no se realiza ningún desplazamiento. Un ejemplo de este tipo de experimento podría ser una medida de espectroscopía túnel realizada para distintas distancias punta-muestra sobre un mismo punto de la superficie bajo estudio.

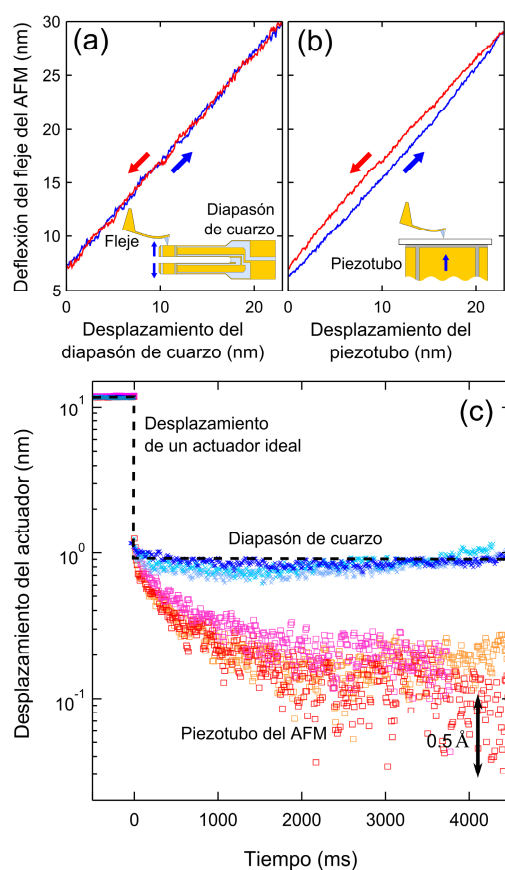


Figura A.1: (a) Deflexión del fleje del AFM en función del desplazamiento en el eje z del brazo del diapasón de cuarzo. Las flechas indican la dirección del movimiento. (b) Deflexión del fleje vs. el desplazamiento en el eje z del piezotubo de barrido del microscopio. (c) Desplazamiento del actuador piezoeléctrico en función del tiempo tras cambiar súbitamente el voltaje de excitación. El desplazamiento realizado por el diapasón de cuarzo sigue fielmente aquél esperado para un actuador ideal (línea a trazos) mientras que el piezotubo actuador continúa su desplazamiento debido a la fluencia. Tras 4 segundos, el piezotubo se ha desplazado casi 1 nm (un 10% más que el desplazamiento ideal) a causa de la fluencia.

1.2 Calibración del desplazamiento de diapasones de cuarzo

Para emplear un diapasón de cuarzo¹ como transductor voltaje/distancia de referencia, se tiene que determinar con precisión la deflexión de los brazos del diapasón (Δz) producida al aplicar un voltaje DC (V_{DC}) a sus electrodos. La calibración de los diapasones de cuarzo también puede obtenerse a través de la relación entre la oscilación de amplitud en resonancia de sus brazos (A) y el voltaje de excitación (V_{exc}). Esto es debido a que los diapasones de cuarzo se comportan de manera efectiva como osciladores acoplados amortiguados y forzados de alto factor de calidad Q [Smit'07, Castellanos-Gomez'09], pudiéndose relacionar la oscilación en resonancia de los brazos con su desviación estática:

$$\frac{\Delta z}{V_{DC}} = \frac{1}{Q} \frac{A}{V_{exc}}. \quad (A.1)$$

Mientras que la deflexión estática de los brazos del diapasón Δz suele ser menor que 100 nm, su amplitud de oscilación en resonancia A puede llegar a ser de hasta 50 μm . Es por ello que la medida de la amplitud de oscilación en resonancia de los brazos del diapasón puede realizarse con mayor precisión que la medida de su deflexión estática. Además, recientemente se han desarrollado numerosos procedimientos para medir la amplitud de oscilación de los brazos del diapasón [Qin'07, Simon'07, Liu'08]. Nosotros hemos desarrollado un montaje experimental en el que se emplea una cámara Canon EOS 550D acoplada a un microscopio óptico Nikon Eclipse LV100 [Castellanos-Gomez'09] para micro-fotografiar la oscilación del extremo de los brazos de un diapasón (Figura A.2a). Como ya describí en la Sección 1.3 del Capítulo 2, se puede incrementar la precisión de la medida de la oscilación de amplitud usando iluminación estroboscópica para obtener micrografías que son la superposición de los extremos de la oscilación de los brazos. Las Figura A.2b-c muestran tres micrografías del extremo de un brazo del diapasón de cuarzo al ser forzado con V_{exc} 0.6, 1.4 y 2.5 V respectivamente, usando iluminación estroboscópica. La amplitud de oscilación de los brazos puede extraerse fácilmente y con gran precisión midiendo la distancia en píxeles entre los dos bordes que se ven en las micrografías (Figura A.2c). Para traducir esta distancia en píxeles a distancia en micrómetros empleamos varias muestras



¹ El diapasón de cuarzo usado como actuador patrón es un Epson Toyocom C-2 20.0000K-P comprado en Digi-key (número de serie SE3301-ND).

de calibración que presentan un patrón con un periodo bien conocido. Un *digital versatile disc* DVD ($0.74 \mu\text{m}$ de periodo), una rejilla holográfica² ($1 \mu\text{m}$ de periodo), un *compact disc* CD ($1.6 \mu\text{m}$ de periodo) y una rejilla de calibración para AFMs³ ($4 \mu\text{m}$ de periodo) han sido empleados para determinar la calibración del montaje óptico aquí empleado $C = 83.5 \pm 0.2 \text{ nm/pixel}$.

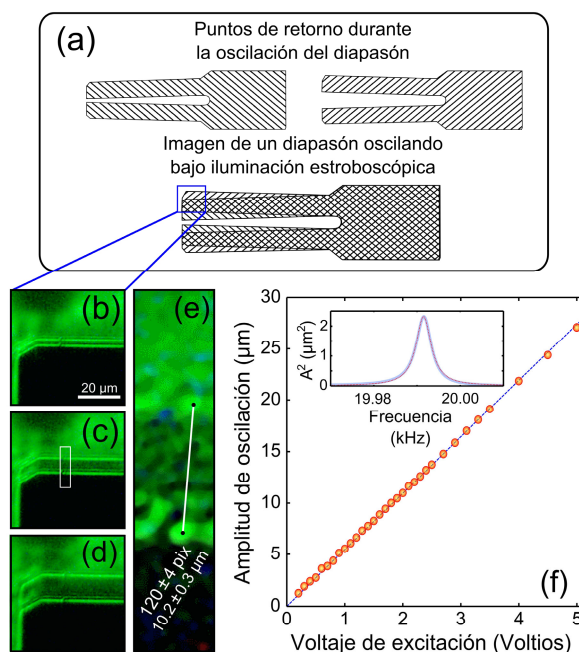


Figura A.2: (a) Esquema de un diapasón de cuarzo oscilando bajo iluminación estroboscópica. La imagen es la superposición de dos instantes de la oscilación desfasados 180° . (b)-(d) Micrografías ópticas, con iluminación estroboscópica, del extremo de un brazo del diapasón mientras se excita con $V_{\text{exc}} = 0.6, 1.4$ y 2.5 V respectivamente. (e) Detalle de la región marcada con un rectángulo en (c). (d) Amplitud de oscilación de los brazos del diapasón en función del voltaje de excitación y un ajuste lineal (línea de trazos). [Inserto en (e)] Espectro de resonancia del diapasón y un ajuste a una curva Lorentziana (línea punteada).

La relación entre la amplitud de oscilación de los brazos del diapasón y el voltaje de excitación es lineal (Figura A.2f) con una pendiente de $5496 \pm 60 \text{ nm/V}$. En el inserto de la Figura A.2f se muestra el espectro de reso-

² Comprada en Edmund Optics. Número de referencia: NT39-502.

³ Comprada en nanoScience Instruments. Número de referencia: 32400.

nancia del diapasón del cual puede obtenerse el factor de calidad $Q = 4667 \pm 3$. Usando la expresión (A.1) podemos ya determinar la calibración del diapasón que se empleará como actuador piezoeléctrico patrón $\Delta z/V_{\text{exc}} = 1.177 \pm 0.025 \text{ nm/V}$.

Para ciertas aplicaciones de microscopía de sonda próxima puede ser necesario calibrar los desplazamientos de los actuadores piezoeléctricos de barrido mediante un método de calibración trazable. A pesar de que el método de calibración que proponemos no es trazable, sí se puede comprobar su validez. Esto se ha hecho comparando la calibración DC de un diapasón obtenida con el método propuesto aquí con la medida con un interferómetro óptico [Rubio-Bollinger'04]. Es importante enfatizar que una vez que un diapasón se ha calibrado, puede usarse durante varios años gracias al bajo envejecimiento de las propiedades piezoeléctricas del cuarzo.

2 Calibración de un piezotubo con un diapasón de cuarzo calibrado

En este apartado se emplea el diapasón de cuarzo calibrado como transductor desplazamiento/voltaje de referencia para caracterizar los desplazamientos en los tres ejes del espacio (xyz) de un piezotubo de barrido de un microscopio de sonda próxima. Para ello, el diapasón se monta como una muestra y sus desplazamientos (calibrados) se monitorizan por medio del circuito retroalimentado de control del microscopio. En particular, hemos calibrado el piezotubo de barrido de un microscopio AFM Nanotec Electrónica modelo Cervantes, operado en el modo de amplitud modulada (modo AM-AFM). La calibración en el eje z se obtiene al medir la respuesta del circuito retroalimentado de control tras establecer una reflectar de forma bien definida el brazo del diapasón en la dirección z . La calibración en los ejes x o y se determina del análisis del corrimiento de un perfil topográfico cuando el brazo del diapasón se desplaza en la dirección x o y .

A

2.1 Calibración del desplazamiento en el eje z de un piezotubo de barrido

Para calibrar el eje z (es decir, perpendicular a la superficie de la muestra), el diapason de referencia se monta en el portamuestras del AFM de tal modo que el desplazamiento de los brazos del diapason sea a lo largo de la dirección z (Figura A.3a). La punta del AFM se coloca en el extremo del brazo del diapason y el modo AM-AFM se usa para mantener la distancia punta-brazo constante. Para determinar la calibración z se mide el voltaje, aplicado al electrodo z del piezotubo, necesario para mantener la distancia punta-brazo constante mientras se establece una deflexión bien definida del brazo del diapason. La relación entre la deflexión del brazo y el voltaje aplicado al piezotubo es lineal para deflexiones en el rango ± 5 nm (Figura A.3b). De la pendiente de esta relación lineal determinamos que la calibración en el eje z del piezotubo de barrido es 10.6 ± 0.6 nm/V. Este valor es compatible con la calibración obtenida 11 ± 1 nm/V al medir la altura de escalones monoatómicos en grafito (HOPG).

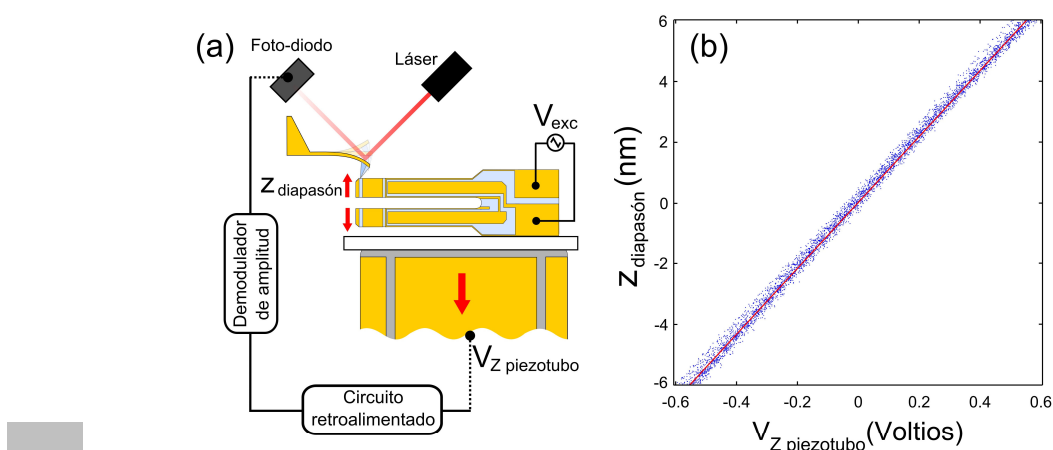


Figura A.3: (a) Diagrama esquemático del montaje experimental usado para calibrar el desplazamiento en el eje Z del piezotubo de barrido de un AFM. (b) Desviación de los brazos del diapason frente al voltaje, aplicado al sector Z del piezotubo, necesario para mantener la distancia punta-brazo constante.

2.2 Calibración del desplazamiento en el eje x o y de un piezotubo de barrido

La calibración del desplazamiento en el eje x o y (direcciones en el plano de la superficie de la muestra) del piezotubo de barrido se lleva a cabo montando el diapasón de referencia en el portamuestras del AFM con el eje de la deflexión de los brazos del diapasón paralelo al eje x o y del desplazamiento del piezotubo (véase la Figura A.4a). La punta del AFM se coloca en el extremo de un brazo del diapasón y el modo AM-AFM se usa para mantener la distancia punta-muestra constante. La calibración en el eje x se puede obtener midiendo un perfil topográfico de la superficie del brazo del diapasón antes y después de realizar un desplazamiento bien definido del brazo del diapasón. La Figura A.4b muestra dos perfiles topográficos medidos antes y después de producir una desviación de los brazos del diapasón $\Delta d = 23.55$ nm.

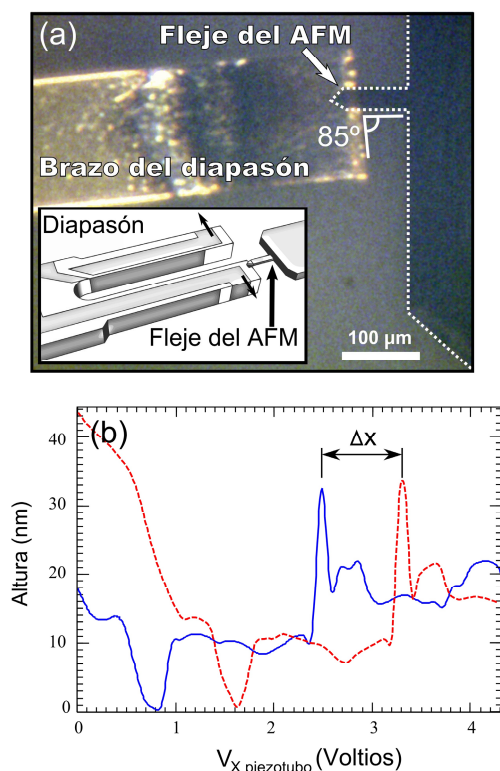


Figura A.4: (a) Micrografía óptica del fleje del AFM situado sobre el final de un brazo del diapasón de cuarzo. (Inserto) Esquema en el que se muestra la colocación del diapasón respecto al fleje del AFM durante las medidas de calibración del desplazamiento en el eje X del piezotubo. (b) Dos perfiles topográficos consecutivos adquiridos antes (curva sólida) y después (curva a trazos) de producir una desviación de los brazos del diapasón al aplicar un voltaje a sus electrodos.

Puede resultar necesario tener en cuenta el sesgo entre el movimiento del piezotubo de barrido y del diapasón (Figura A.4a). En este caso, el desplazamiento del brazo en el eje x resulta ser $\Delta x = \Delta d \cdot \sin(85^\circ) = 23.46 \text{ nm}$. Los dos perfiles están desplazados el uno del otro precisamente el movimiento del brazo del diapasón Δx . Si relacionamos este desplazamiento con la diferencia en el voltaje aplicado al electrodo x del piezotubo entre los dos perfiles ($0.85 \pm 0.2 \text{ V}$), la calibración del piezotubo en el eje x es $27.6 \pm 0.7 \text{ nm/V}$. Este valor de la calibración se ha comparado con el obtenido al medir el periodo de una rejilla microfabricada⁴ para la calibración de AFMs, obteniendo similares resultados ($28 \pm 1 \text{ nm/V}$).

3 Discusión y perspectivas

Hemos desarrollado un método para calibrar el desplazamiento de actuadores piezoeléctricos usando diapasones de cuarzo a modo de transductores desplazamiento-voltaje de referencia.

Aunque esta calibración podría hacerse simplemente adquiriendo imágenes de rejillas calibradas, el comportamiento no-lineal de los actuadores piezoeléctricos haría necesario el uso de decenas de rejillas con distintas periodicidades para obtener la calibración desplazamiento-voltaje. Dado que el método que hemos presentado se basa en la comparación entre el desplazamiento de un actuador descalibrado y el de un diapasón de cuarzo calibrado, que es usado como referencia, se puede obtener la calibración para un amplio rango de desplazamientos. Además, a diferencia de la calibración con rejillas, este método permite calibrar los desplazamientos en el eje z para microscopios con capacidades de barrido xy limitadas o incluso nulas. Por ejemplo, este método podría usarse para calibrar microscopios de efecto túnel (STM) como los usados en ciertos experimentos de unión de rotura controlada por STM [Venkataraman'06, Hihath'08] o para calibrar nanoindentadores que no dispongan de barrido xy .

A

El uso de diapasones de cuarzo como transductores piezoeléctricos para realizar desplazamientos a baja frecuencia (casi estáticos) resulta interesante también para otras aplicaciones. Como hemos visto, el desplazamiento de los diapa-

⁴ nanoScience Instruments (num. ref. 32400).

sones de cuarzo es muy cercano al de un actuador ideal: altamente lineal y sin histéresis ni fluencia. Este tipo de comportamiento es óptimo para experimentos en los que se necesita realizar desplazamientos muy precisos seguidos de intervalos de medida en los que no se realiza ningún desplazamiento. Un ejemplo de este tipo de experimentos sería una medida de espectroscopía túnel llevada a cabo a diferentes distancias punta-muestra.

- [Alliata'96] Alliata, D., Cecconi, C. y Nicolini, C. *A simple method for preparing calibration standards for the three working axes of scanning probe microscope piezo scanners*. Rev. Sci. Instrum. **67**, 748 (1996).
- [Binnig'86] Binnig, G., Quate, C. F. y Gerber, C. *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**, 930-933 (1986).
- [Binnig'82] Binnig, G. y Rohrer, H. *Scanning Tunneling Microscopy*. Helvetica Physica Acta **55**, 726-735 (1982).
- [Castellanos-Gomez'09] Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. y Rubio-Bollinger, G. *Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy*. Nanotechnology **20**, 215502 (2009).
- [Giessibl'98] Giessibl, F. J. *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3956-3958 (1998).
- [Hayashi'08] Hayashi, T., Katase, Y., et al. *Evaluation of tuning fork type force transducer for use as a transfer standard*. Measurement **41**, 941-949 (2008).
- [Hihath'08] Hihath, J. y Tao, N. *Rapid measurement of single-molecule conductance*. Nanotechnology **19**, 265204 (2008).
- [Karrai'95] Karrai, K. y Grober, R. D. *Piezoelectric tip-sample distance control for near-field optical microscopes*. Appl. Phys. Lett. **66**, 1842-1844 (1995).
- [Liu'08] Liu, J., Callegari, A., et al. *A simple and accurate method for calibrating the oscillation amplitude of tuning-fork based AFM sensors*. Ultramicroscopy **109**, 81-84 (2008).
- [Pal'00] Pal, S. y Banerjee, S. *A simple technique for height calibration for z piezo with Angstrom resolution of scanning probe microscopes*. Rev. Sci. Instrum. **71**, 589 (2000).
- [Qin'07] Qin, Y. y Reifenberger, R. *Calibrating a tuning fork for use as a scanning probe microscope force sensor*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 063704 (2007).
- [Riis'89] Riis, E., Simonsen, H., et al. *Calibration of the electrical response of piezoelectric elements at low voltage using laser interferometry*. Appl. Phys. Lett. **54**, 2530 (1989).
- [Rubio-Bollinger'04] Rubio-Bollinger, G., Joyez, P. y Agrait, N. *Metallic adhesion in atomic-size junctions*. Phys. Rev. Lett. **93**, 116803 (2004).
- [Simon'07] Simon, G. H., Heyde, M. y Rust, H. P. *Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude*. Nanotechnology **18**, 255503 (2007).

- [Smit'07] Smit, R., Grande, R., *et al.* *A low temperature scanning tunneling microscope for electronic and force spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 113705 (2007).
- [Van de Leemput'91] Van de Leemput, L. E. C., Rongen, P. H. H., *et al.* *Calibration and characterization of piezoelectric elements as used in scanning tunneling microscopy*. Rev. Sci. Instrum. **62**, 989 (1991).
- [Vandervoort'93] Vandervoort, K. G., Zasadzinski, R. K., *et al.* *Full temperature calibration from 4 to 300 K of the voltage response of piezoelectric tube scanner PZT 5A for use in scanning tunneling microscopes*. Rev. Sci. Instrum. **64**, 896 (1993).
- [Venkataraman'06] Venkataraman, L., Klare, J., *et al.* *Single-molecule circuits with well-defined molecular conductance*. Nano Lett **6**, 458-462 (2006).
- [Vieira'86] Vieira, S. *The behavior and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM*. IBM Journal of Research and Development **30**, 553-556 (1986).

— BIBLIOGRAFÍA —





ESTUDIO DEL POTENCIAL SUPERFICIAL DEL GRAFENO SOBRE SiO_2 MEDIANTE KPFM

La microscopía de fuerzas con sonda Kelvin (KPFM) resulta una herramienta muy potente para estudiar las variaciones locales del potencial superficial en un cristal bidimensional de espesor atómico. En estos sistemas, las variaciones del potencial superficial se pueden deber al efecto de campos eléctricos externos, generados por cargas atrapadas en el sustrato o mediante un voltaje de puerta, que no son apantallados completamente por los cristales bidimensionales.

Durante esta tesis hemos implementado el modo de microscopía de fuerza con sonda Kelvin con amplitud modulada (AM-KPFM) en nuestro microscopio de fuerzas atómicas *Nanotec Cervantes* de *Nanotec Electrónica* empleando el módulo Kelvin de una unidad OC4-*oscillation controller* de Nanonis. La implementación de este modo de operación en combinación con la posibilidad de fabricar cristales bidimensionales de espesor atómico de diversos materiales con muy variadas propiedades electrónicas (Capítulo 4) abre la puerta a futuros trabajos de microscopía KPFM para estudiar las variaciones locales del potencial superficial en láminas bidimensionales.

En este apéndice se describen las técnicas de microscopía de fuerza electrostática (EFM) y de microscopía KPFM. Se muestra también la aplicación de la microscopía KPFM al estudio de las propiedades eléctricas del grafeno exfoliado sobre óxido de silicio. Se han obtenido resultados compatibles con los reportados por Datta et al. [Datta'08] medidos mediante microscopía EFM.

1 Fundamentos de la microscopía de fuerza electrostática

La microscopía de fuerza electrostática EFM [Martin'88] permite visualizar entre otras magnitudes la distribución de potencial eléctrico, la carga y la diferencia de potencial de contacto mediante la detección de la fuerza electrostática que actúa entre la punta del microscopio y la superficie de la muestra. Considerando que tanto la punta como la superficie son conductoras y que están separadas una distancia z , la fuerza electrostática entre ellas puede escribirse como:

$$F_{\text{elect}}(z) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \cdot (V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}})^2, \quad (\text{B.1})$$

siendo C la capacidad punta-muestra, V_{DC} la diferencia de voltaje entre la punta y la superficie de la muestra y V_{CPD} la diferencia de potencial de contacto debida a la diferencia de funciones de trabajo (Φ) de punta y muestra (véase Figura B.1). Si se considera que la función de trabajo de la punta no varía durante la medición, se pueden relacionar directamente las variaciones del V_{CPD} con las del potencial superficial de la muestra, independientemente del valor de la función de trabajo de la punta. Una manera de determinar el potencial de contacto es situar la punta sobre la muestra a una distancia de entre 10 y 100 nm y realizar una rampa del voltaje punta-muestra. De la expresión (B.1) se deduce que la fuerza electrostática sigue una dependencia parabólica con el voltaje punta-muestra y tiene su vértice para $V_{\text{DC}} = V_{\text{CPD}}$.

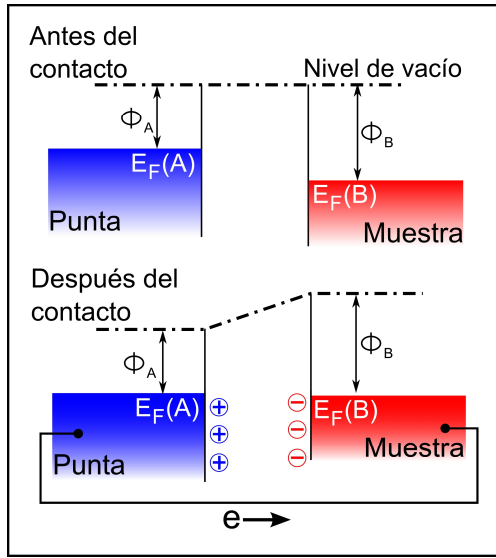


Figura B.1: Diagrama de las bandas de conducción de una punta y una muestra de distintos materiales antes (arriba) y después (abajo) de conectarlas eléctricamente. Al conectar eléctricamente ambos materiales sus niveles de Fermi a energía E_F se alinean resultando en una diferencia de potencial de contacto $V_{CDP} = (\Phi_A - \Phi_B)/e$, siendo e la carga del electrón. Esta diferencia de potencial de contacto se puede contrarrestar con una fuente de voltaje externa aplicada entre punta y muestra.

2 Microscopía de fuerzas con sonda Kelvin

Una manera alternativa de determinar el V_{CPD} es emplear la técnica conocida como microscopía de fuerzas con sonda Kelvin (KPFM), una variante de la EFM que permite medir el V_{CPD} simultáneamente con la topografía sin una reducción notable de la velocidad de barrido. Esta técnica consiste en aplicar un voltaje a la punta del AFM que contenga una componente DC y otra AC con frecuencia angular ω : $V_{punta} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)$. Por tanto, la expresión de la fuerza electrostática (B.1) se tiene que modificar para incluir la modulación AC del voltaje de la punta,

$$F_{\text{elect}}(z) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) - V_{CPD})^2. \quad (\text{B.2})$$

La fuerza electrostática resultante se puede descomponer como suma de tres contribuciones, una DC y otras dos AC a frecuencias ω y 2ω :

$$\begin{aligned}
 F_{\text{elect}}(z) &= F_{\text{DC}}(z) + F_{\omega}(z) + F_{2\omega}(z) \\
 F_{\text{DC}}(z) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \left[(V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}})^2 + \frac{1}{2} V_{\text{AC}}^2 \right] \\
 F_{\omega}(z) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}}) V_{\text{AC}} \sin(\omega t) \\
 F_{2\omega}(z) &= \frac{1}{4} \frac{\partial C(z)}{\partial z} V_{\text{AC}}^2 \cos(2\omega t)
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

Según la expresión (B.3), al establecer un voltaje punta-muestra V_{DC} igual a la diferencia de potencial de contacto V_{CPD} se anula la componente F_{ω} y se minimiza la componente F_{DC} . La microscopía KPFM se basa en este principio para medir la diferencia de potencial de contacto.

2.1 Montaje experimental: modo AM-KPFM

Durante esta tesis hemos implementado el modo de microscopía de fuerza con sonda Kelvin con amplitud modulada (AM-KPFM) en nuestro microscopio Nanotec Cervantes de Nanotec Electrónica (véase la Sección 5 del Capítulo 4), empleando el módulo Kelvin de una unidad OC4-*oscillation controller* de Nanonis.

En este modo de operación se emplea un amplificador *lock-in* para medir la amplitud de la componente F_{ω} y un circuito retroalimentado, típicamente un control proporcional-integral, para aplicar a la punta el voltaje V_{DC} necesario para anular dicha componente. La Figura B.2 muestra el principio de funcionamiento de la microscopía de fuerza con sonda Kelvin con modulación de amplitud (AM-KPFM). Existen otros modos de funcionamiento de microscopía de fuerza con sonda Kelvin [Glatzel'03] que no serán descritos aquí por encontrarse fuera del ámbito de esta tesis.

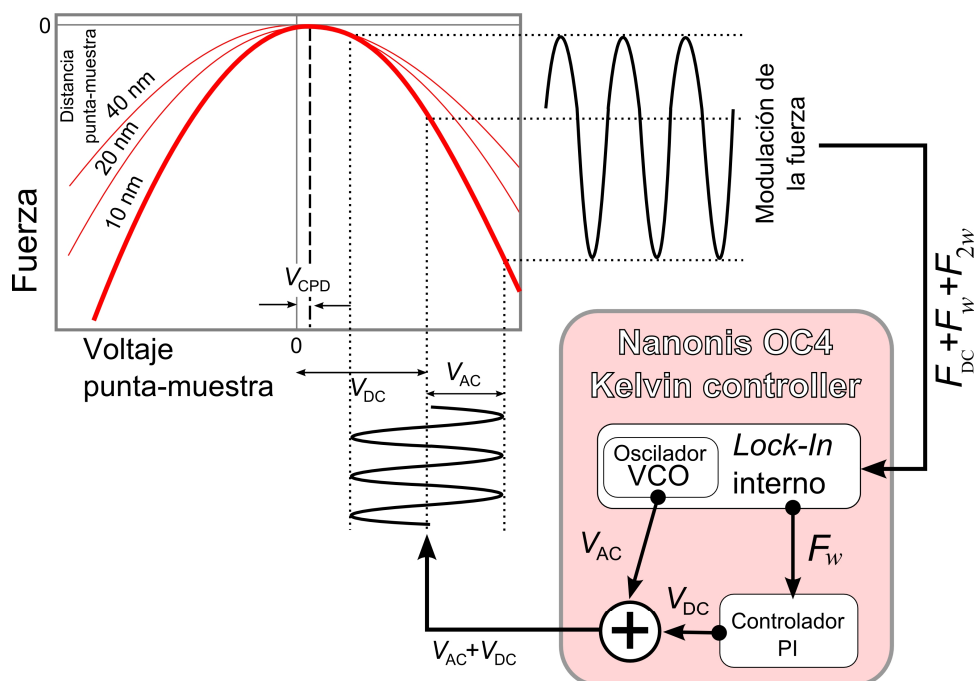


Figura B.2: Diagrama esquemático del funcionamiento de la microscopía de fuerza con sonda Kelvin con modulación de amplitud (AM-KPFM). La fuerza depende parabólicamente del potencial aplicado a la punta. Se emplea un circuito retroalimentado para fijar el voltaje V_{DC} que minimiza la amplitud de la modulación de la fuerza (cuando $V_{DC} = V_{CPD}$). La amplitud de la modulación se mide mediante un amplificador *Lock-in* y un oscilador controlado por voltaje (VCO) se emplea para producir el voltaje AC de modulación.

2.2 Aplicación al estudio del grafeno

Para probar el funcionamiento en modo AM-KPFM del microscopio AFM, hemos estudiado el potencial de contacto en cristales de grafeno con distinto número de capas de espesor. De este modo se trata de reproducir los resultados obtenidos por Datta y colaboradores [Datta'08] empleando la microscopía EFM.

2.2.1 Imágenes de diferencia de potencial de contacto

La Figura B.3a muestra la topografía de un cristal de pocas capas de grafeno, adquirida en modo AM-AFM, con zonas de distintos espesores desde una monocapa hasta unas 10 capas de grafeno. La Figura B.3b muestra la correspondiente

variación del potencial de contacto, medido en modo AM-KPFM simultáneamente con la topografía. En el panel (c) de la Figura B.3 se representan los perfiles topográfico y de V_{CPD} medidos a lo largo de las líneas punteadas dibujadas en las Figuras B.3a y B.3b respectivamente. De las imágenes y los perfiles podemos observar cómo el potencial de contacto aumenta con el espesor del cristal de grafeno hasta saturar en un cierto valor para las capas de mayor espesor.

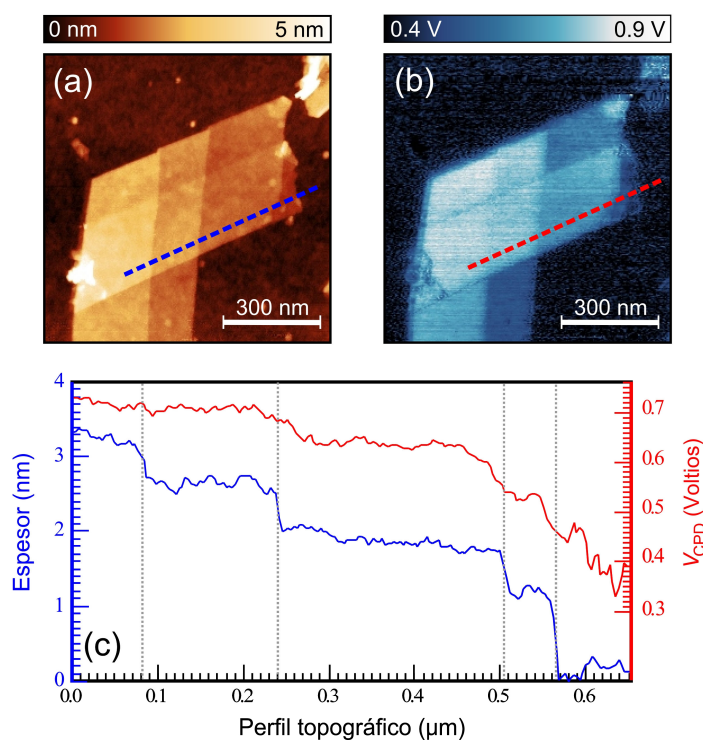


Figura B.3: (a) Topografía en modo AM-AFM de un cristal de grafeno depositado sobre un sustrato de 290 nm SiO₂/Si mediante el procedimiento descrito en la Sección 3 del Capítulo 4. (b) Mapa del V_{CPD} medido en modo AM-KPFM simultáneamente con la topografía. (c) Perfil topográfico y de V_{CPD} medidos a lo largo de las líneas a trazos en (a) y (b).

2.2.2 Dependencia del potencial de contacto con el número de capas de grafeno

Al analizar las imágenes mostradas en la Figura B.3 se puede relacionar la diferencia de potencial de contacto con el espesor del cristal de grafeno. Se observa que para cristales de más de 5 capas de espesor el valor del potencial de contacto, que hemos determinado por KPFM, tiende a un valor cercano al medido para grafito en volumen. Este resultado es compatible con el obtenido por Datta *et al.* [Datta'08] mediante EFM.

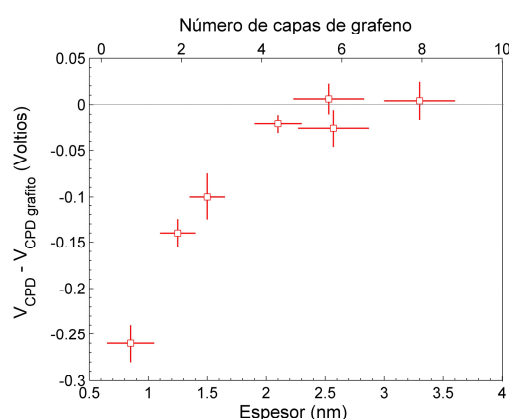


Figura B.4: Dependencia del potencial de contacto con el espesor del cristal de grafeno obtenida de los datos de la Figura B.3

La variación del V_{CPD} sufrida por las capas más finas está determinada por la distribución espacial de dopaje que es transferida desde una capa interfacial de impurezas cargadas en el óxido de silicio [Datta'08]. Hemos observado de forma consistente que en las láminas de grafeno preparadas por el procedimiento descrito en el Capítulo 4, el valor del V_{CPD} es menor que el V_{CPD} del grafito. Esto indica que nuestros cristales de grafeno están dopados con huecos y por tanto las impurezas cargadas en el sustrato son de signo negativo (aceptores ionizados), al igual que en el experimento de Datta [Datta'08]. La reducción del V_{CPD} medida en nuestras láminas de grafeno es sistemáticamente menor que la reportada por Datta, indicando una menor concentración de impurezas cargadas. Esto se puede deber a la mayor limpieza de nuestro procedimiento de fabricación con respecto a la exfoliación micromecánica convencional (véase la Sección 3 del Capítulo 4).

3 Perspectivas

La implementación del modo AM-KPFM en combinación con la posibilidad de fabricar cristales bidimensionales de espesor atómico de diversos materiales (Capítulo 4), abre la puerta a futuros trabajos de microscopía KPFM en láminas bidimensionales de materiales con distintas propiedades electrónicas. También resultaría interesante estudiar la dependencia de la longitud de apantallamiento del campo eléctrico con la densidad de portadores de carga para distintos materiales.

- [**Datta'08**] Datta, S. S., Strachan, D. R., *et al.* *Surface Potentials and Layer Charge Distributions in Few-Layer Graphene Films*. Nano Lett. **9**, 7-11 (2008).
- [**Glatzel'03**] Glatzel, T., Sadewasser, S. y Lux-Steiner, M. *Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy*. Appl. Surf. Sci. **210**, 84-89 (2003).
- [**Martin'88**] Martin, Y., Abraham, D. W. y Wickramasinghe, H. K. *High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **52**, 1103-1105 (1988).

— BIBLIOGRAFÍA —

B

Publication list

2011

- Castellanos-Gomez, A., Agraït, N., and Rubio-Bollinger, G., *Force gradient induced mechanical dissipation of quartz tuning fork force sensors used in atomic force microscopy*. Ultramicroscopy, **2011** 111 (3): p. 186-190.
- Castellanos-Gomez, A., Smit, RHM., Agraït, N., and Rubio-Bollinger, G., *Spatially resolved electronic inhomogeneities of graphene due to subsurface charges*. Submitted to ACS Nano.
- Castellanos-Gomez, A., Arroyo, C.R., Agraït, N., and Rubio-Bollinger, G., *Calibration of the displacement of piezoelectric actuators using a reference voltage-to-displacement transducer based on quartz tuning forks*. Submitted to Microscopy and Microanalysis.
- Castellanos-Gomez, A., Bilan, S., Zotti, L.A., Arroyo, C.R., Agraït, N., Cuevas, J.C., Rubio-Bollinger, G., *Carbon tips as electrodes for single molecular junctions*. Submitted to Small.
- Castellanos-Gomez, A., Wojtaszek, M., Tombros, N., Agraït, N., van Wees, B.J., and Rubio-Bollinger, G., *Fabrication and characterization of atomically thin mica flakes to be used as substrates in graphene devices*. In preparation.
- Castellanos-Gomez, A., Poot, M., Agraït, N., van der Zant, H.S.J., and Rubio-Bollinger, G., *Elastic properties of suspended nanomembranes of MoS₂*. In preparation.
- Castellanos-Gomez, A., Wojtaszek, M., Arramel, A., Tombros, N., and van Wees, B.J., *Reversible hydrogenation of graphite and graphene probed by scanning tunnelling spectroscopy*. In preparation.
- Castellanos-Gomez, A., Agraït, N., and Rubio-Bollinger, G. *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology Vol. III. NanoScience and Nanotechnology Serie*. Publishing date: September 2011. (Chapter in preparation).

2010

Castellanos-Gomez, A., Agraït, N., and Rubio-Bollinger, G., *Carbon fibre tips for scanning probe microscopy based on quartz tuning fork force sensors*. Nanotechnology, **2010**. 21(14): p. 9pp.
[Highlighted article in Nanotechweb.org. “Etched carbon fibre tip suits dual STM/AFM systems”](#). Lab talk. Apr 23rd **2010**.

Castellanos-Gomez, A., Agraït, N., and Rubio-Bollinger, G., *Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals*. Applied Physics Letters, **2010** 96 (21): p. 213116.
[Featured article in the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology](#), **2010** 21 (24).

2009

Moreno-Moreno M., Castellanos-Gomez A., Rubio-Bollinger G., Gomez-Herrero J. and Agraït N., *Ultralong Natural Graphene Nanoribbons and Their Electrical Conductivity*. Small, **2009**. 5(8): p. 924-927.

Castellanos-Gomez, A., Agraït, N., and Rubio-Bollinger, G., *Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy*. Nanotechnology, **2009**. 20(215502): p. 8pp.

2006 – previous to this thesis

Arqueros F., Blanco F., Castellanos A., Ortiz M. and Rosado J., *The yield of air fluorescence induced by electrons*. Astroparticle Physics, **2006**. 26(4-5): p. 231-242.